



TITLE:

イオノン類の反応と合成に関する
研究:紅茶香気成分を中心に(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

衛藤, 英男

CITATION:

衛藤, 英男. イオノン類の反応と合成に関する研究:紅茶香気成分を中心
に. 京都大学, 1982, 農学博士

ISSUE DATE:

1982-05-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r4725>

RIGHT:

新 制
農
353

京大附図

イオノン類の反応と合成に関する研究

— 紅茶香気成分を中心に —

1 9 8 2

衛 藤 英 男

イオノン類の反応と合成に関する研究

— 紅茶香気成分を中心に —

1 9 8 2

衛 藤 英 男

第1章 緒 論

カロチノイドの代謝産物と考えられるイオノン類（トリメチルシクロヘキサン環を有する炭素数13の化合物）は、天然精油中の微量成分として植物界に広く分布している。⁽¹⁾ イオノン類は、図1に示したようにカロチノイドの開裂により生成したと考えられている。事実、それらの自動酸化または光酸化反応で得られている。⁽²⁾

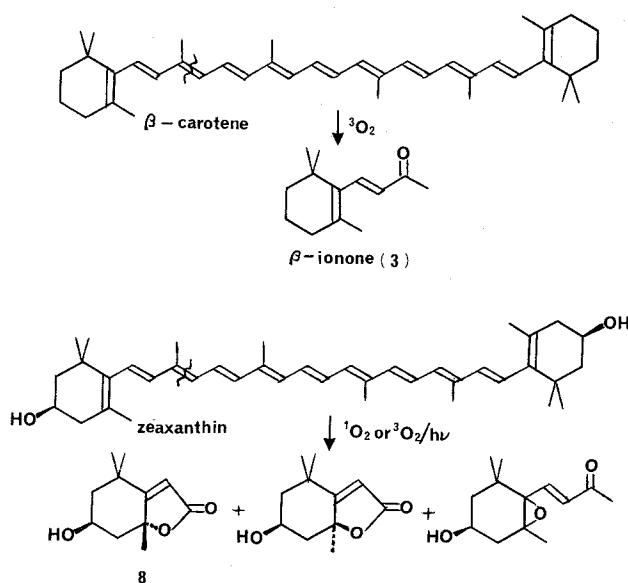


Fig. 1

イオノン類は、植物のなかでも発酵・熟成を経たもの（紅茶・たばこなど）に特に多く存在し、それらが香気成分として重要な役割りを演じていることが明らかにされてきた。⁽³⁾ 現在までに数多くのイオノン類が単離されているが、骨格のみの図（図2）のうちピラン化合物であるエデュラン類（H）およびスピロ結合を有するテアスピラン類（I）が香気成分として特に重要とされている。⁽⁴⁾ しかしながら、これらイオノン類は天然からは極めて微量にしか得られないため、香気の解明の研究が十分行われていないのが現状である。

本研究はこの点に注目し、紅茶精油中の微量のイオノン類の単離を行うと同時に、 α -および β -イオノン为原料として化学反応や光反応を施して、種々のイオノン類への変換を行って得た成果をまとめたものである。

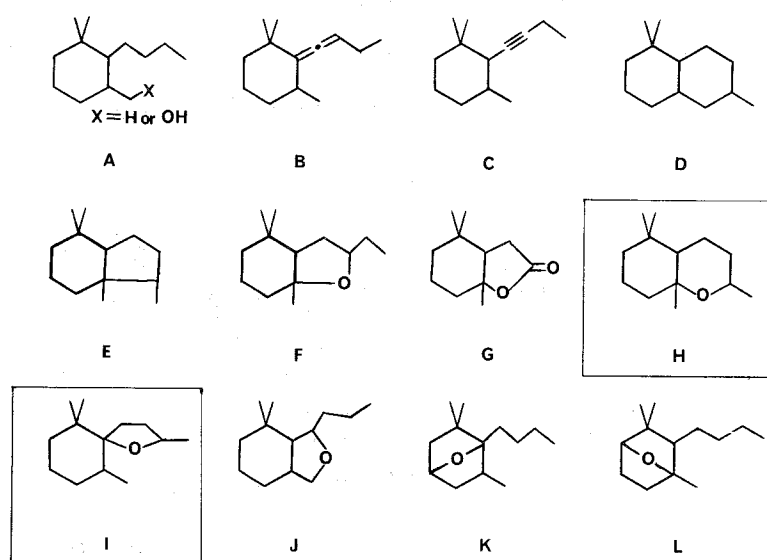


Fig. 2

第2章 紅茶精油中のイオノン類の単離

2.1 紅茶香気成分研究の概要

紅茶の香りの成分研究は比較的早く、1916年 Deuss がジャバ産アッサム種の紅茶葉にサリチル酸メチルとメタノールを認め、⁽⁵⁾ Romburgh が発酵中の茶葉からβ-ヘキセノールとサリチル酸メチルを分離したのが始まりである。ついで1930年代⁽⁶⁾に至り、武居らはおもに緑茶を、山本らは紅茶⁽⁷⁾の香りの成分を研究し、30余种の物質を明らかにした。これらの物質は、緑茶、紅茶に共通に存在しそれぞれの香りの本質については不明であった。ところが、戦後にいたり、ガスクロマトグラフィー(GC)の出現により研究は新しい方向に進展した。さらに、GC-MS⁽⁸⁾の出現は研究を急速に進歩させた。1966年に山西らは、紅茶の香りの成分分析にGSを取り入れ、従来紅茶の香りの成分として分離されていた20数種の成分を一挙に40種類の成分とした。その後もさらに研究が進められ、1968年には実^(9・10)にその数も90近くなった。これらの研究は比較的沸点の成分についてであり、ペンテナール、ペンテノールまたはヘキセナール、ヘキセノール系の成分およびリナロールを中心とした各種オキシド類の研究が詳細に進められた。一方、紅茶の品質と成分の関係についてリナロールオキシド類、ベンジルアルコールおよびフェニルエチルアルコールの含量と品種を中心に研究もされた。他方、外国では⁽¹¹⁾ Bricout、^(12・13) Müggler - Chavanらは、紅茶を溶媒抽出・水蒸気蒸留して得た精油成分をカラムクロマトグラフィーにより分離し、従来多く分離されていた比較的沸点成分に加えて比較的沸点の高い部分の分離に中心をおき、数種のイオノン⁽¹⁴⁾関連化合物を分離した。一方、Bondarovich⁽¹⁴⁾らは、紅茶の水蒸気蒸留・溶媒抽出により得た Aroma Complex を当時各種の分析に応用され始めたGC-MSを用いて精油成分の分析を行い、100種に近い成分の存在を確認した。この研究は、紅茶の香りの成分の研究に1つの新風を吹き込んだような感じがした。その後、伊奈^(4a・15)らは分取ガスクロマトグラフィーの改造を行い、特殊な分取装置を用いて紅茶⁽¹⁶⁾の Aroma Complex を4画分に分け、官能検査を行った。その結果、2画分に紅

茶らしい香気が感じられた。1つめの画分は従来から研究が行われているリナロールおよびその誘導体が主要な香気成分として含まれている部分であり、2つめの画分はほとんど研究が行われていない高沸点部であった。その画分より紅茶の重要な香気成分としてシスーテアスピロン(1)とジヒドロアクチニジオリド(4)⁽¹¹⁾を単離した。4はBricoutらによっても単離されている。

著者は、伊奈らが分離した画分の再精査を行った。

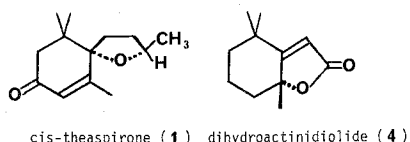


Fig. 3

2.2 紅茶香気成分の抽出及び分離

枕崎産紅茶ダスト 1000 kgに約3倍量のメタノールを加え、第4図に示す方法で抽出を行い、酸・アルカリ処理後、エーテルを留去して淡黄色の紅茶特有の香気を有する中性部精油 350 gを得た。

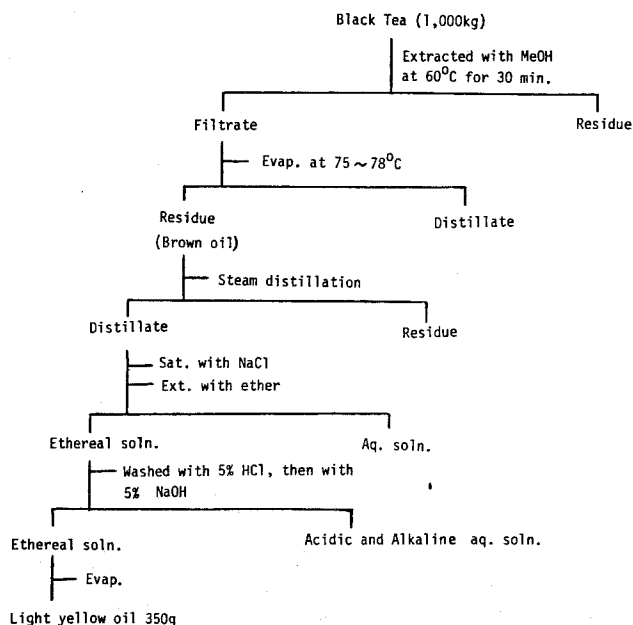
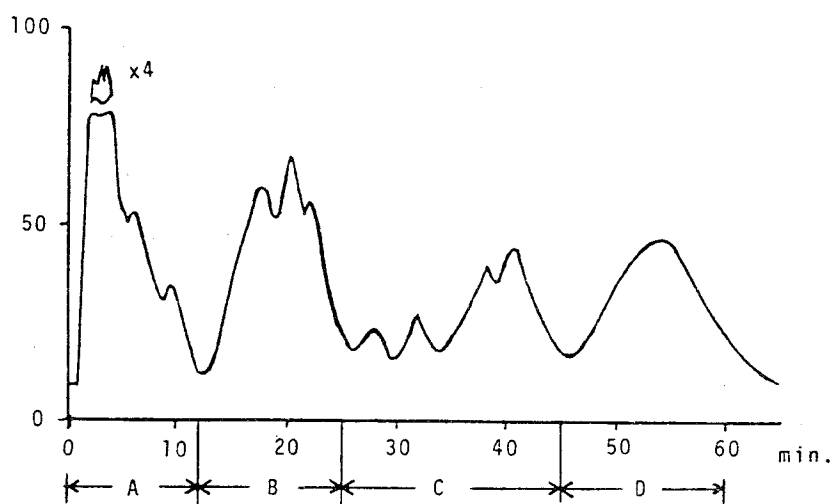


Fig. 4

ガスクロマトグラフィーによる分離・分取は伊奈らの改良型⁽¹⁶⁾を用い、第5図のように4画分に分離捕集した(第1画分(A): R_t 0~12分、第2画分(B): R_t 12~25分、第3画分(C): R_t 25~45分、第4画分(D): R_t 45~60分)。分離・分取の条件は、PEG 20 Mのカラム(25%セライト545、30~60メッシュ)を用い、カラム温度は190℃で、気化器温度は270℃、温度勾配管の最高温度は200℃、キャリアーガス(N_2 、流量1ℓ/min.)で行った。伊奈らによる官能検査の結果より、第1画分(A)と第3画分(C)が重要な区分⁽¹⁷⁾であり、第3画分(C)よりシスーテアスピロン(1)とジヒドロアクチニジオリド(4)を単離している⁽¹⁵⁾。



PEG 20M 25% on Celite 545 (30~60mesh)
190°C (14 mmφ x 2m)
800ml/min. He.

Fig. 5

著者は第3画分(C)の再精査を行った。第3画分(C)の分離・精製は実験の部に詳述した。その結果イオノン類として、既に報告されているシスーテアスピロン(1)、 α -イオノン(2)、 β -イオノン(3)、ジヒドロアクチニジオリド(4)、5と共に新たに6(2mg)、7(13mg)、ロリオリド(8)(19mg)およびデヒドロボミホリオール(9)(約5mg)を単離した。また、イオノン類以外の化合物としてパ

ルミチン酸メチル、6, 10, 14-トリメチル-2-ペンタデカノン、フタル酸ジブチルを同定し、新たに4-オキソノナン酸メチル (15 mg) および 3S-(+)-3,7-ジメチル-1,5-オクタジエン-3,7-ジオール (11 mg) も合わせて単離した。

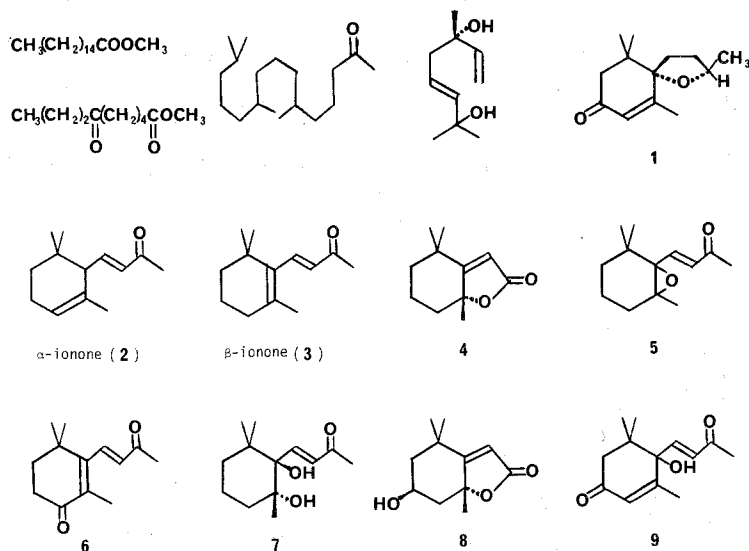


Fig. 6

2.3 イオノン類の性状及び証明

(1) 3'-オキソβ-イオノン(6)

化合物 **6** は弱いイオノン様の香りを持つ液体として 2 mg 得られた。マススペクトルにおいて分子イオンピークが m/z 206 に観察され分子式 C₁₃H₁₈O₂ が推定された。赤外線吸収スペクトルにおいて 1680 および 1700 cm⁻¹ に吸収がみられることから α、β-不飽和ケトンの存在が示唆された。また、水酸基の吸収はみられなかった。紫外線吸収スペクトルにおいて極大吸収 (エタノール中) が 221 nm (ε = 11,800) と 273 nm (ε = 10,000) に観察された。β-イオノンのクロム酸 t-ブチルによる酸化で得られる 3'-オキソβ-イオノン⁽¹⁸⁾ の各種スペクトルデータがこのものと完全に一致した。このことから本物質を 3'-オキソβ-イオノン⁽¹⁹⁾ と決定した。本物質は天然からの初めての報告である。後に、藤森らによりパレータバコの葉からも単離された。

(2) 1', 2'-スレオ-1', 2'-ジヒドロキシ- β -イオノン(7)

化合物7は弱いイオノン様の香りを持つ物質で結晶として13mg得られた。 $[\alpha]_D^{25}$ は、 $+4.1^\circ$ ($c = 0.66$)を示した。TLC(ベンゼン：酢酸エチル=2:1)で R_f 値0.37を示し、マスペクトルにおいて(M^+)が m/z 226に観察されることより分子式 $C_{13}H_{22}O_3$ が考えられた。赤外線吸収スペクトルにおいて、 3450 cm^{-1} に水酸基の吸収と 1663 および 1640 cm^{-1} に α 、 β -不飽和ケトンの吸収がみられた。核磁気共鳴スペクトルにおいて 0.82 、 1.12 および 1.23 ppm に3級メチルの吸収、 2.29 ppm に COCH_3 および 6.34 ppm 、 7.35 ppm に各々1プロトン、 $J=16\text{ Hz}$ が観察された。これらのことから、本物質を1', 2'-スレオ-1', 2'-ジヒドロキシ- β -イオノンと推定した。合成品との直接比較することにより同定した。本物質は、⁽²⁰⁾紅茶から初めて単離されたものである。最近、この化合物は遠藤らにより⁽²¹⁾*Aeginetia india* L. var. *gracilis* NAKAI から単離された。

(3) ロリオリド(8)

化合物8は、弱いほし草様の香りをもつ無色の結晶として19mg得られた。 $[\alpha]_D^{25}$ ($c = 0.93$ 、エタノール)は -63° を示した。TLC(ベンゼン：酢酸エチル=1:1)で R_f 値0.43を示した。マスペクトルは m/z 196に分子イオンピークが観察されることから $C_{11}H_{16}O_3$ の分子式を推定した。赤外線吸収スペクトルにおいて、 3430 cm^{-1} 、 1730 cm^{-1} および 1619 cm^{-1} に吸収がみられることから水酸基と α 、 β -不飽和 γ -ラクトンの存在が示唆された。核磁気共鳴スペクトルにおいて、 1.28 、 1.48 および 1.88 ppm に3級メチルの吸収と 4.27 ppm に水酸基の付け根のプロトンの吸収および 5.64 ppm にオレフィンプロトンの吸収がみられた。本物質は、⁽²²⁾ロリオリドとの比較により同定した。本物質は、紅茶から初めて単離されたものである。

(4) デヒドロボミホリオール(9)

化合物9は、分取TLC(ベンゼン：酢酸エチル=2:1)により粗な液体として5mg得られた。GC-MSスペクトル(OV-1、1m、カラム温度 180°C)で R_t 2.7分を示し、分子イオンピークが m/z 222に観察された。マスフラグメントイオンパターンとTLCの挙動は、 α -イオノンから誘導した1'-ヒドロキシ-4'-

オキソー α -イオノン⁽²³⁾と完全に一致した。このことから本物質をデヒドロボミホ
リオールと同定した。本物質は、紅茶から初めて単離されたものである。本物質
は、Takasugi⁽²⁴⁾らにより“Kidney bean” (*Phaseolus vulgaris* L.) の根か
ら単離されている。

第3章 α -および β -イオノンの光反応

3.1 α -及び β -イオノンの三重項酸素酸化生成物

α -および β -イオノンを経路カロチノイドのモデルとして選び、それらの光酸化反応について検討した。 β -イオノンの一重項酸素酸化反応がCanetらおよびIsoeらにより報告されており、ジヒドロアクチニジオリド(4)を得ている。著者は、10W蛍光灯による三重項酸素酸化反応を行った。

α -および β -イオノン各々1.5 gを直径18cmのシャーレに入れ10W蛍光灯下約10cmの所に静置した。 α -イオノンは、2週間後ガスクロマトグラム(図7)に9ヶのピークを示した。

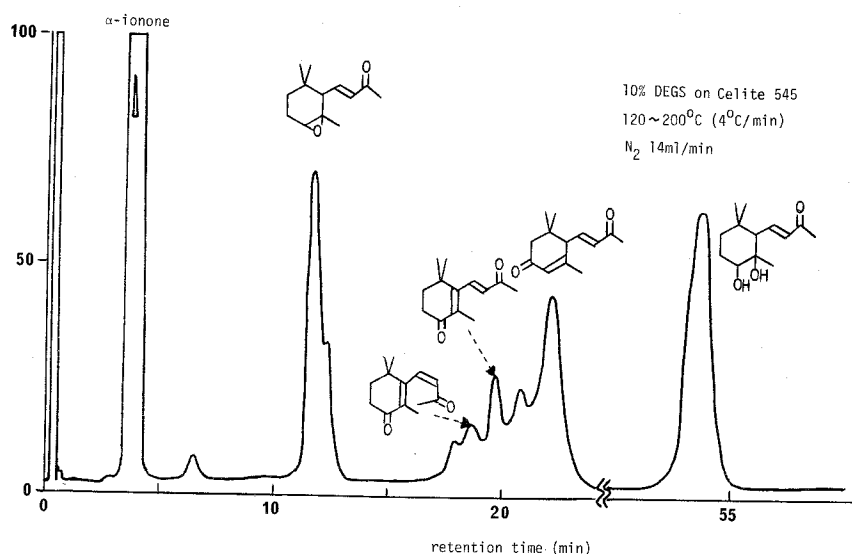


Fig. 7

これらの化合物を、シリカゲルクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーで分離・精製を行った。その結果、図8に示した化合物を同定した。同定は合成品とのUV、IR、PMRおよびMassスペクトルの直接比較により行った。このことから、2', 3'-ジヒドロキシ-2', 3'-ジヒドロ α -イオノン(11)が主生成物であることがわかった。

β -イオノンにおいては、4日後にTLCにおいて12のスポットとガスクロマトグラム(図9)に12のピークが観察された。それらをシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーにより精製した。その結果、図10に示した化合物を同定した。これらの化合物は、

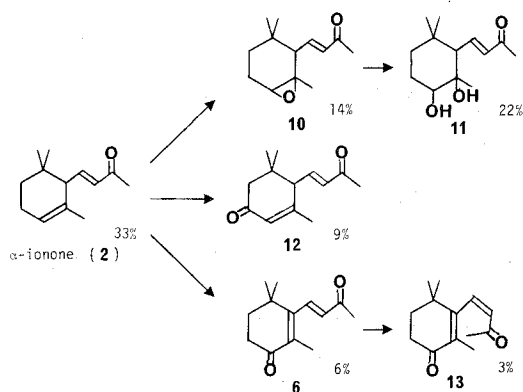


Fig. 8

合成品とIR、PMRおよびMassスペクトルで同定した。 β -イオノンの窒素通気下の

高圧水銀灯による光照射では α -ピラン⁽²⁶⁾(17)を生成することがわかっているが、

著者の条件下では α -ピランおよびその酸⁽²⁷⁾化生成物は得られなかった。一方Hartは

β -イオノン⁽²⁶⁾を空気存在下120~130℃に加熱すると収率よくエポキシド5を生成す

ることを報告している。著者の実験において、空気の存在下、無溶媒で、室温、暗室中ではエポキシド5の生成は非常にゆっくりである(1年6ヶ月でも50%の β -イオノンを回収)ことを観察した。それゆえ、10W蛍光灯によりエポキシド5の生成が促進されることがわかった。

この光酸化によって得られた4、5、6および7は各種植物の香気成分としてす

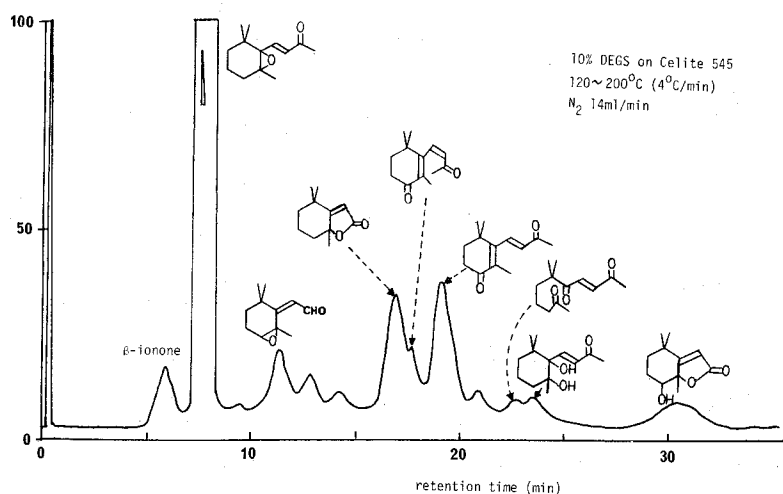


Fig. 9

(21, 28~30)
で単離されているものである。

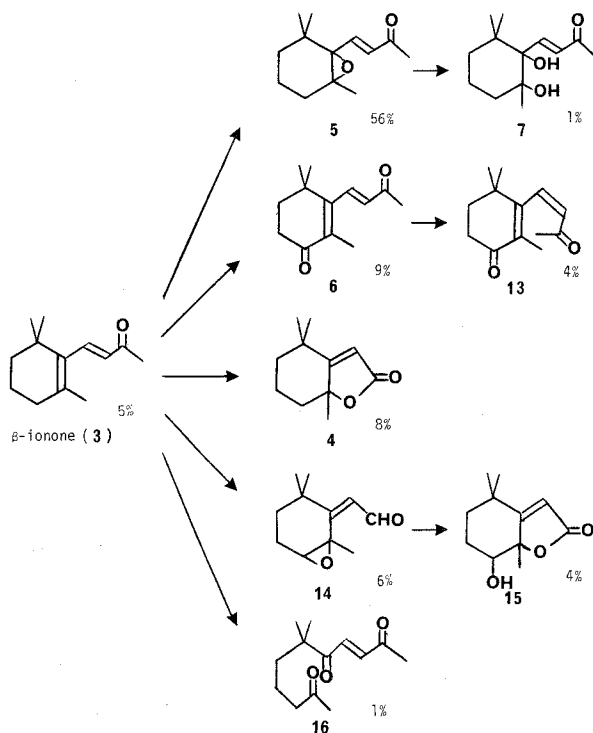


Fig. 10

3.2 α -ピラン (β -イオノン誘導体) の一重項酸素酸化生成物

β -イオノンの光照射により容易に得られる α -ピラン (**17**)⁽²⁶⁾ については自動酸化、化学酸化 (MnO_2 および CrO_3)⁽³³⁾ が報告されており、ジヒドロアクチニジオリド (**4**) の生成が認められている。しかしながら、 α -ピラン (**17**) の一重項酸素酸化反応については検討されていない。著者は、 α -ピラン (**17**) の一重項酸素酸化反応を行った。

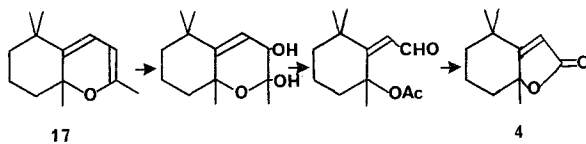


Fig. 11

原料の α -ピラン(17)は、Büchi と Yang の方法⁽²⁶⁾により得た。 α -ピラン(17)をメタノールに溶かし、増感剤としてローズベンガルを用い、酸素を通じながら 100 W 高圧水銀燈により光照射を行った。その結果、パーオキシド 18 を好収率で得た。このパーオキシド 18 の構造は次のスペクトルデータから推定した。IR スペクトルにおいて二重結合の存在と、水酸基とカルボニル基の吸収がみられず、PMR スペクトルにおいて δ 6.18 ~ 6.40 に 2H (d、d、 $J = 10$ Hz) のオレフィンプロトンの吸収が観察されることから推定した。パーオキシドの存在を確認するため、18 の接触還元を行った。酢酸エチル中、酸化白金を触媒として接触還元を行った。主生成物としてジヒドロ体が得られた。また、メタノール中 5 %パラジウム炭素を触媒として接触還元を行うとトリケトン体とフラン化合物が得られた。これらのことからパーオキシド基の存在が確認された。次に、パーオキシド 18 の熱および酸異性化反応と光反応を行った。18 を 2 時間半キシレン中で 140 °C で加熱するとトリケトン体 16 に変化した。また、塩酸を含んだ含水メタノール中で、室温、30 分間攪拌すると他のトリケトン体 19 に変化した。次に、18 の光反応を行った。増感剤なしで、100 W 高圧水銀燈で光照射を行い、分取 TLC (酢酸エチル : n-ヘキサン) で精製したところ、16 と 19 が得られた。

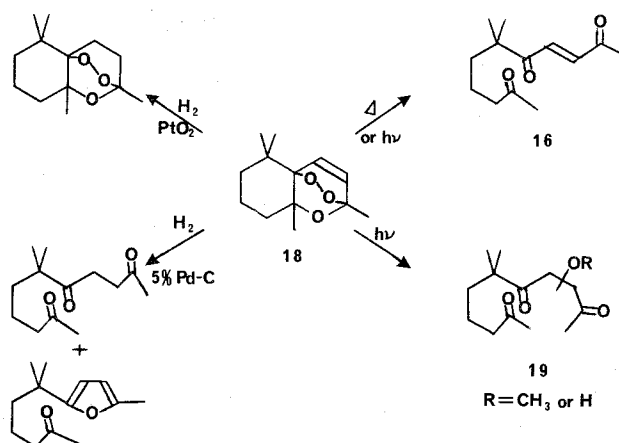


Fig. 12

3.3 ヒドロキシ- α -イオノンの光環化生成物

イオン類の中でピラン骨格を持つ化合物がトケイ草、タバコ、マダラ蝶から(4b, 34)微量成分として単離されている。これらの化合物は、香気の点においても、また、生理活性の面においても興味深い化合物と考えられる。このようなピランを光照射反応で誘導しようとした。

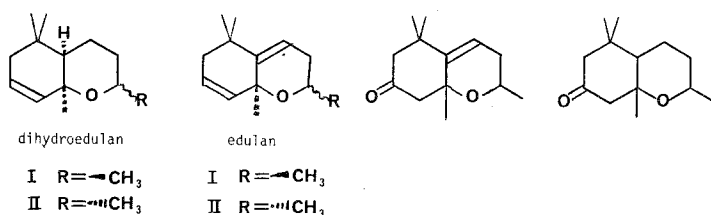


Fig. 13

β -イオノンの光反応によるピランへの環化は、古く1957年の Büchi と Yang (26) の報告があるが、このピランにはシクロヘキサン部分に不飽和結合または官能基は含まれていない。他方、Ramamurthy と Liu は、シクロヘキサン部分に不飽和結合を導入するためデヒドロ- β -イオノンの光照射による環化を試みたがピランを生成しないと述べている。著者は、 β -イオノンのシクロヘキサン部分に官能基を持つ 3'-アセトキシ- β -イオノンの光反応を行ってみたけれどもピラン 26a の収率は10%と低かった。一方、Wartburg らは 2'-ヒドロキシ-2', 3'-ジヒドロ- α -イオノンのアセトニトリル中の光反応でピランを得たと報告して

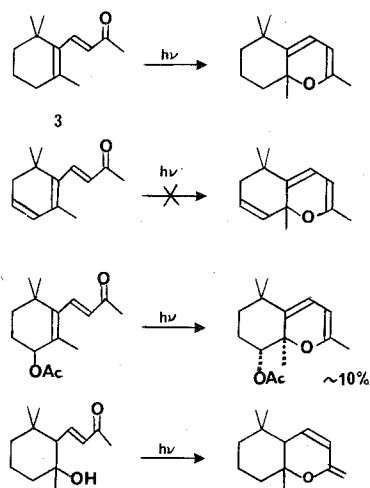


Fig. 14

いる。

以上の事実と天然物の構造を加味して、原料として化合物 20、28 を選んだ。

(37)
 化合物 20a をメタノール中10W低圧水銀燈で照射し生成物をシリカゲル TLC で分離精製すると、化合物 21、24、25 および 26a がそれぞれ 10%、10%、12% および 6% の収

率で得られた。さらに照射を続けても期待したピラン **26a** の収率は増加しなかった。化合物 **21** の構造はスペクトルデータより、また、化合物 **24** および **26a** の構造は、^(26・39) 3' 位にアセトキシル基を持たない化合物との比較により推定した。次に、酢酸 8 % を含むメタノール溶液中で同様に光照射したところピラン **22** への変換は高収率であった。ピラン **22** の構造は、PMR およびキシレン中で加熱還流するとピラン **23** に変化することにより推定した。⁽³⁶⁾ 一方、5 % 炭酸ナトリウム水溶液を 8 % 含むメタノール中で光照射を行ったところ、ピラン **27a** と **27b** を高収率で得た。⁽⁴⁰⁾ これらの構造は、ベンゼン中で加熱還流するとピラン **26a** と **26b** にそれぞれ変化することにより推定した。

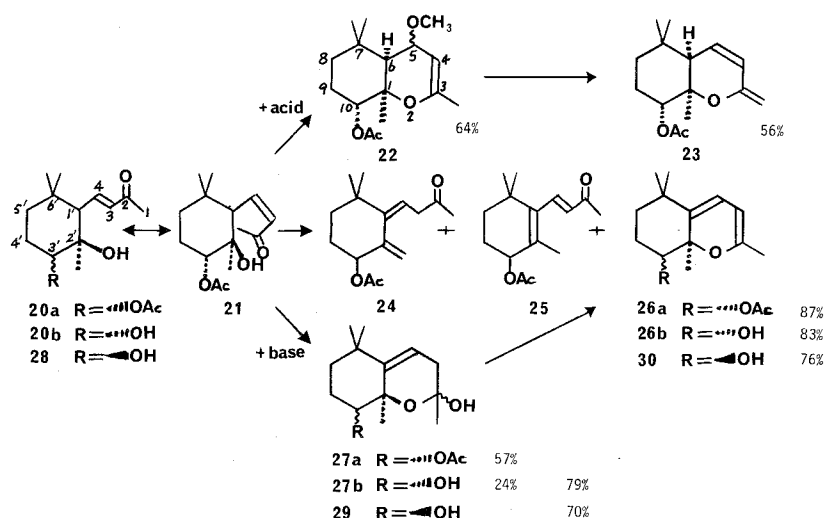


Fig. 15

次に、これらの光反応における光照射の必要性を調べるため化合物 **20a** の光照射により得られた **21** の酸および塩基に対する反応性を調べた。化合物 **21** を、8 % 酢酸を含むメタノール中に溶解し放置したところピラン **22** に変化した。一方、5 % 炭酸ナトリウム水溶液を 8 % 含むメタノール中では全く変化はなかった。これらのことから、酸の存在下での光照射では光反応で生成した化合物 **21** が酸によりただちにピラン **22** に変換し、生成したピラン **22** は酸および光の影響を受け難いため蓄積したものと考えられる。また、塩基存在下での光照射においては光反応により生成した化合物 **21** が続く光照射により 1, 5-ハイドロゲンシフトを起こし、⁽⁴¹⁾

化合物 **27 a** および **27 b** に変化したものと考えられる。

以上の光照射において、塩基存在下での光照射が天然ピランへの誘導に最も有効な反応系と考えられた。そこで次に、3'位のアセトキシル基を水酸基に変換した化合物 **20 b** および **28** の塩基 (NaOMe) 存在下での光照射を検討した。その結果、3'位の置換基の α 、 β 配位には関係なくピラン **27 b** および **29** を高収率で得ることができた。これらの化合物 **27 a**、**27 b** および **29** は、天然のピラン合成の前駆物質となりうるものと考えられる。

第4章 エデュラン類およびテアスピラン類の合成

4.1 エデュラン類およびテアスピラン類の合成研究の概要

イオノン類の中でも特にテトラヒドロピランおよびスピロ化合物は、香気成分としてまた生理活性物質としても注目されている。^(1e,3c)天然には、ジヒドロエジュラン^(34a)I (**33a**)およびII (**33b**)、エジュランI (**37a**)およびII (**37b**)、シス-テアスピロン^(4a)(**1**)およびピチスピラン⁽⁴²⁾(**36**)などが知られている。これらは、バニラ、トケイソウ、紅茶中で特異な香気を持つ化合物である。

これらの化合物の合成については数多く報告されている。しかしながら、個々

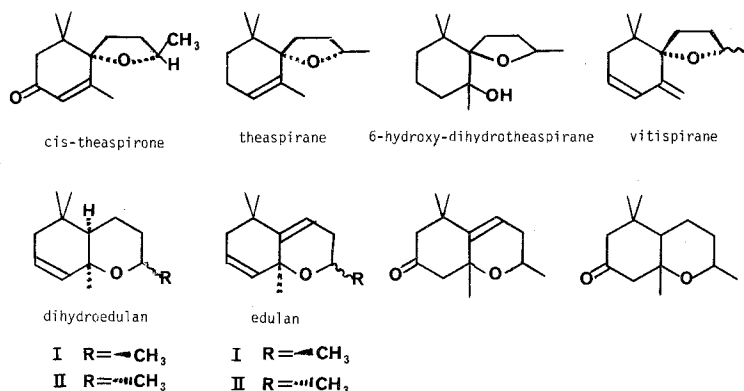


Fig. 16

の化合物の合成がほとんどで(図17)、ピランおよびスピロ化合物への同時合成についての報告は少ない(図18)。

著者は、 α -イオノンよりエデュラン類にもテアスピラン類にも変換できる合成ルート(図19)を完成した。

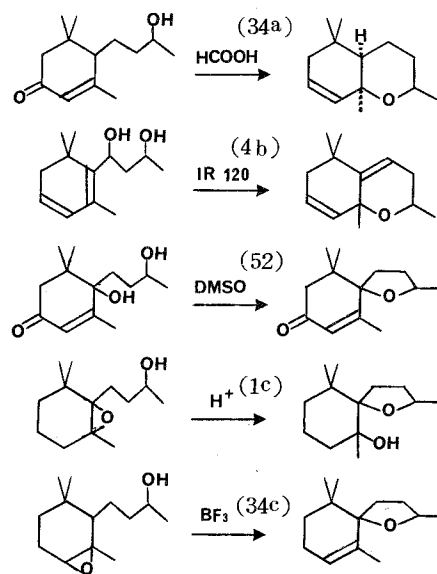


Fig. 17

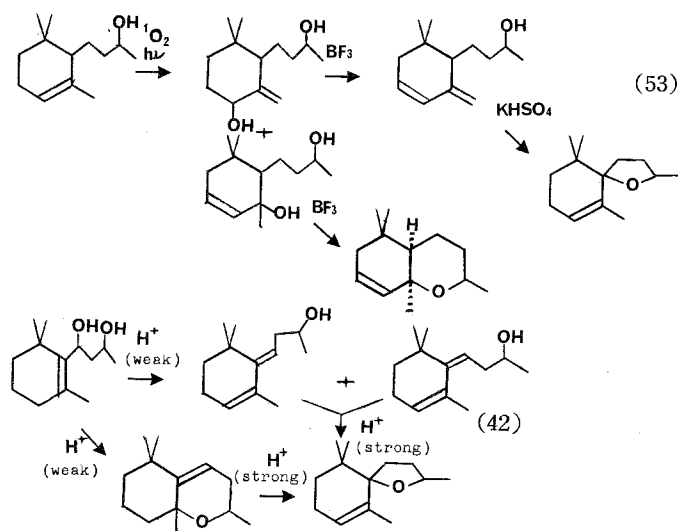


Fig. 18

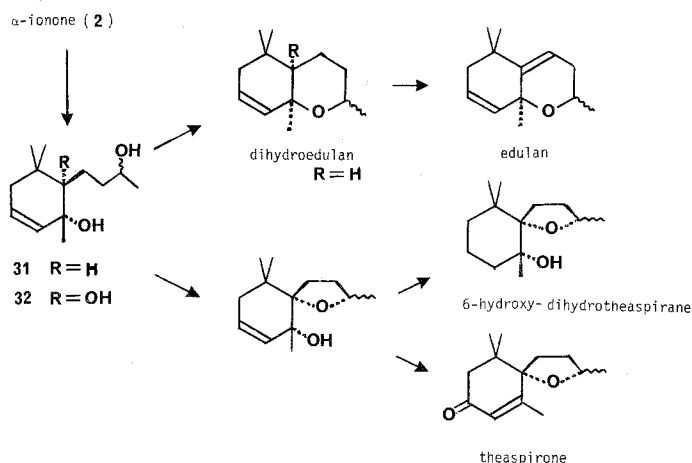


Fig. 19

4.2 エデュラン類およびテアスピラン類の合成

α -イオノン为原料として、天然に存在するテトラヒドロピラン類のジヒドロエデュランⅠ、Ⅱ (33 a, 33 b)、エデュランⅠ、Ⅱ (37 a, 37 b) およびスピロ化合物の6-ヒドロキシジヒドロテアスピラン (39 a, 39 b, 40 a, or 40 b)、シス-テアスピロン (1)、ピチスピラン (36) への誘導を行った。

実験に先立ち、エデュラン類およびテアスピラン類の合成中間体として化合物 31 と 32 を選んだ。これらの化合物を次の方法で得た。d ℓ - α -イオノンから文献記載の方法で4'-オキソ- α -イオノールおよび1'-ヒドロキシ-4'-オキソ⁽⁴³⁾

(44)
 α -イオノールを得た。それらを各々メタノール性水酸化ナトリウム中で、過酸化水素で酸化して、2', 3'-エポキシ-4'-オキソ-2', 3'-ジヒドロ- α -イオノールと2', 3'-エポキシ-1'-ヒドロキシ-4'-オキソ-2', 3'-ジヒドロ- α -イオノールを主生成物として得ることが出来た。これらの化合物は、PMRスペクトルにおいて δ 3.02 (singlet) および δ 3.62 (singlet) にエポキシド炭素に直結した1プロトンの吸収が各々に観察された。この酸化において、酸素の攻撃はC-1'位に結合しているアルケニル基に対して立体的により妨害の少ない方向から進むと考えられる。続いて、エポキシケトン体を酢酸エチル中、酸化白金を解媒として接触還元してジヒドロ体とした。エポキシケトン体をヒドラジンを(45)を用いた立体特異的還元で目的とするアルコール**31**および**32**を得た。**31**および**32**のPMRスペクトルは δ 5.44 ~ 5.66 (multiplet) および δ 5.22 ~ 5.72 (multiplet) に各々2個のオレフィンプロトンの吸収が観察された。

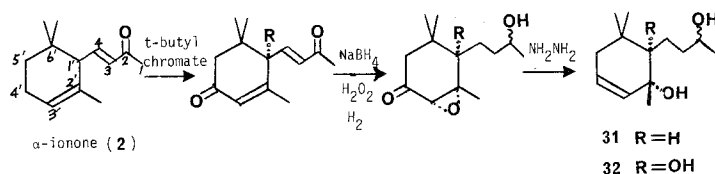


Fig. 20

デヒドロジオール**31**を80%酢酸中で酸による環化を行うとテトラヒドロピラン(**33a**および**33b**)の2つのジアステレオマーを与えた。これらのテトラヒドロピラン(**33a**および**33b**)のスペクトルデータは、紫トケイソウから単離されているジヒドロエデュランIおよびIIのスペクトルデータにそれぞれ完全に一致し(34a)た。デヒドロトリオール**32**もまた、同様に環化を行うとテトラヒドロピラン(**34a**および**34b**)を生成した。ここに得られたテトラヒドロピラン(**34a**および**34b**)は、ピリジン中チオニルクロリドで処理すると脱水反応をおこしテトラヒドロピラン(**37a**および**37b**)を与えた。これらのテトラヒドロピラン(**37a**および**37b**)のスペクトルデータは、紫トケイソウから単離されているエデュランIおよびIIのスペクトルデータにそれぞれ完全に一致した。(4b)しかしながら、デヒドロトリオール**32**のピリジン中トシルクロリド処理では化合物**35a**、**35b**および**36**を与え

た。化合物**36**はバニラから得られているピチスピラン（C-2位のジアステレオマーの混合物）と各種スペクトルデータが一致することから、この化合物をピチスピランであると同定した。⁽⁴²⁾他の化合物**35a**および**35b**の構造は、ジョーンズ試薬で酸化するとシス-テアスピロン(**1**)およびトランス-テアスピロン(**38**)にそれぞれ変化することよりスピロ化合物であることが確かめられた。スピロ化合物**35a**および**35b**の酢酸エチル中酸化白金を触媒とする接触還元では、5, 6-エリスロー-6-ヒドロキシ-ジヒドロテアスピラン(**39a**および**39b**)をそれぞれ与えた。さらに、5, 6-スレオ-6-ヒドロキシ-ジヒドロテアスピラン(**40a**および**40b**)を1', 2'-スレオ-1', 2'-ジヒドロキシ-1', 2', 3, 4-テトラヒドロ-β-イオノールのトシルクロリドによる同様の処理でも得た。これらの化合物^(15,21)(**40a**および**40b**)の構造は、シス-およびトランス-テアスピロン(**1**および**38**)へ変換できることより決定した。6-ヒドロキシ-ジヒドロテアスピランの4つの異性体のPMRスペクトルを表1に示した。

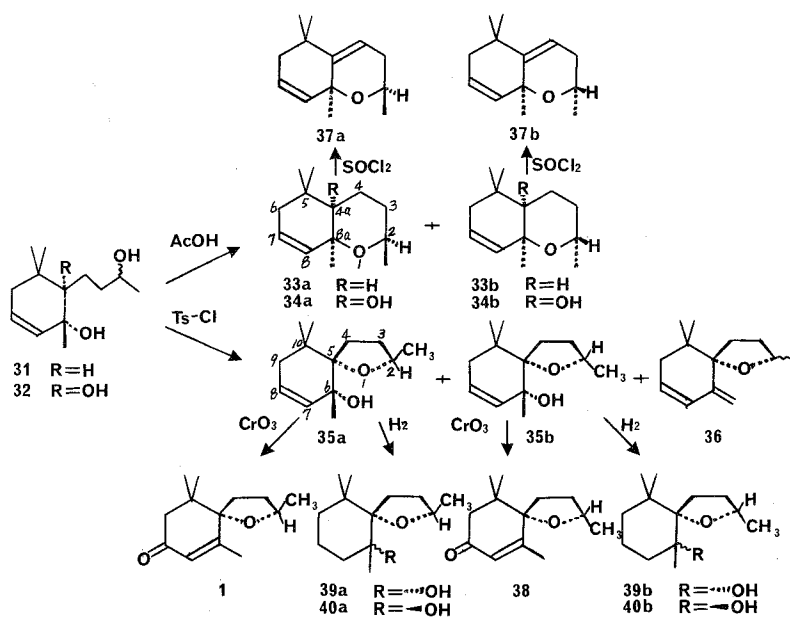


Fig. 21

Table I

6-Hydroxy-dihydro theaspirane	H-C(2)	CH ₃ -C(2)	CH ₃ -C(6)	2CH ₃ -C(10)
(39a)	4.13 m	1.26 d, $J=6\text{Hz}$	1.19 s	0.94 + 0.99 2s
(39b)	4.13 m	1.26 d, $J=6\text{Hz}$	1.26 s	0.92 + 0.99 2s
(40a)	4.03 m	1.21 d, $J=6\text{Hz}$	1.19 s	0.86 + 1.15 2s
(40b)	4.03 m	1.23 d, $J=6\text{Hz}$	1.16 s	0.90 + 1.08 2s

(Chemical shift δ in ppm related to TMS ($\delta=0$))

以上の結果から、ジヒドロエデュラン I および II (33a、33b)、エデュラン I および II (37a、37b)、6-ヒドロキシジヒドロテアスピラン (39a、39b、40a、or 40b)、およびピチスピラン (36) などを α -イオノンから誘導した。特に、デヒドロトリオール 32 はエデュラン類およびテアスピラン類の合成における鍵物質になりうるものと考えられる。

さらに、ここに得られた化合物のいくつかについて香気をかいだところ図 22 に示したように立体構造により非常に香りが異なるという興味ある結果を得た。

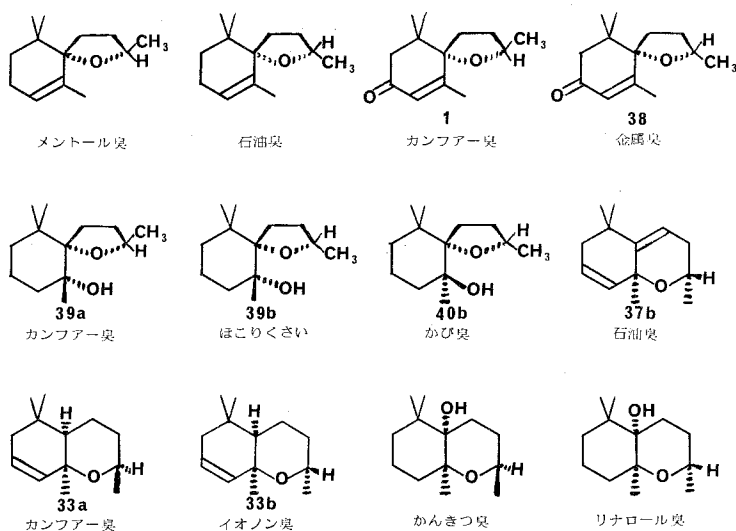
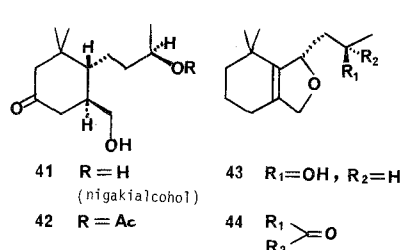


Fig. 22

第5章 ニガキアルコールおよび関連化合物の合成

5.1 ニガキアルコールおよび関連化合物の合成研究の概要

最近、イオノン環の2'位のメチル基が酸化されている化合物⁽⁴⁶⁾(**41**、ニガキアルコール⁽⁴⁷⁾)、**43**および**44**が、ニガキ(*Picrasma ailanthoides* Planchon)および紫トケイソウ(*Passiflora edulis* Sims)から、それぞれ単離された。ニガキ⁽⁴⁸⁾アルコール(**41**)は、未だ生理活性についての報告はないが、気孔閉鎖作用をもつ化合物であるボミホリオールと共に単離されたことから、このもののもつ生理活性についても興味をもたれている。また、化合物**43**および**44**はジヒドロフラン環を有する新しいタイプのイオノン誘導体である。ニガキアルコール(**41**)につ



いては、そのデオキシ体が杉本らにより γ -イオノンから誘導されている。また化合物**43**および**44**についてはNaf⁽⁴⁷⁾らにより同じく γ -イオノンより誘導されている。

著者は、 α -イオノンからニガキアルコール(**41**)および**44**への変換を行った。

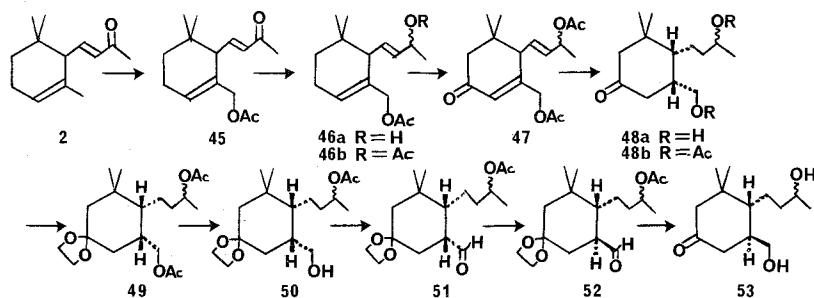
Fig. 23

5.2 ニガキアルコールおよび関連化合物の合成

ニガキアルコール(**41**)および**44**への変換に必要な α -イオノンの2'位のメチル基への酸素官能基導入についての報告がないため、著者はまず、2'位のメチル基の酸化反応を検討した。(±)- α -イオノンをベンゼン中1当量のヨウ素と2当量の酢酸銀とともに還流することにより、2'位のメチル基が酸化されたアセトキシメチル体**45**を55%の収率で得た。この化合物**45**は、PMRスペクトルにおいて原料である α -イオノンの2'位のメチルプロトンの消失とともに新たに、 δ 2.04 (3H, s) および δ 4.36 (2H, s) にアセチル基のメチルプロトンおよびメチレンプロトンの吸収が現れており、この構造を支持している。

ニガキアルコール(**41**)への変換 化合物**45**を水素化ホウ素ナトリウムで還元

してアルコール体 **46a** とし、続いて無水酢酸—ピリジンでアセチル化してアセチル体 **46b** とした。次に、その化合物 **46b** を酢酸中、三酸化クロムで酸化して化合物 **47** とした。最後に、化合物 **47** を酢酸エチル中、酸化白金による接触還元により化合物 **48b** とした。しかしながら、得られた化合物 **48b** は PMR スペクトルにおいて、ジェミナルメチルプロトンの吸収が δ 1.03 (s)、 δ 1.05 (s) および δ 1.07 (s) に出ているが、文献記載の天然物のアセチル体 **42** のデータ (δ 0.81 および δ 1.09) とは一致しなかった。このことは、化合物 **47** の接触還元において 1' 位の側鎖の立体障害のため、還元が側鎖と反対方向から起り、したがって得られた化合物 **48b** は 1' 位と 2' 位がシス配位をとっているものと考えられた。そこで、次に化合物 **48b** を天然物と同じ 1' 位と 2' 位がトランス配位をもつ化合物とするため、化合物 **48b** のケトン进行をケタール **49** とし、次に中性アルミナによりアセチル基の部分加水分解⁽⁴⁹⁾を行ってモノアセトキシ体 **50** とした。次に、化合物 **50** をジクロロメタン中、ピリジンジクロクロメートで 0℃、2 時間酸化してアルデヒド体 **51** とした。次いで、化合物 **51** をメタノール中、ナトリウムメトキシドで異性化反応を行ったところ **52** が得られた。化合物 **52** は、熱力学的に安定な 1' 位と 2' 位がトランス配位のものと考えられる。化合物 **51** では、ジェミナルメチルプロトンの吸収が δ 0.96 (3H, s) および δ 1.11 (3H, s) に出ているのが、反応後は δ 0.99 (6H, s) と変化したことにより確認した。次に、化合物 **52** を水素化ホウ素ナトリウムで還元し、得られたケタール—アルコールを酸で処理して化合物 **53** を得た。この化合



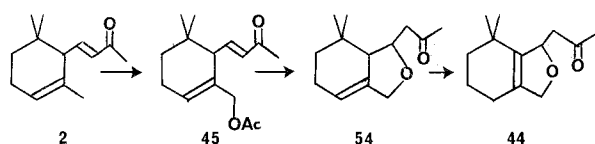


Fig. 24

物**53**のスペクトルデータは、ニガキアルコール**41**のそれと一致した。

化合物 44 への変換 化合物**45**をメタノール中、水酸化カリウムで処理すると容易に環化して化合物**54**が得られた。化合物**54**は、目的とする天然イオノン化合物**44**の1'位と2'位の二重結合の位置異性体である。次に、化合物**54**から化合物**44**への変換は、ジメチルスルホキシド中、カリウム *t*-ブトキシドの存在下、100 °C で2時間加熱することにより達成できた。得られた化合物**44**は、PMR スペクトルにおいて δ 1.04 (6H, s) にジェミナルメチルプロトンの吸収が、 δ 2.21 (3H, s) に COCH_3 の吸収が、 δ 2.64 (1H, d) および δ 2.62 (1H, d) に COCH_2 の吸収が、また δ 4.37 (2H, m) および δ 5.12 (1H, m) にジヒドロフラン環のメチレンプロトンとメチンプロトンの吸収がそれぞれみられた。さらに、マススペクトルおよび IR スペクトルが文献記載のデータと一致した。⁽⁴⁷⁾

以上の結果、簡単に手に入る α -イオノンよりイオノン環の2'位のメチル基が酸化された天然イオノン誘導体**41**および**44**に変換できた。また、この方法によりそれらの異性体**48a**および**54**も得ることができた。

Table II

	H-C (2)	CH ₂ -C (2')	CH ₃ -C (2)	2CH ₃ -C (6')
(46)	3.30 ~ 4.10		1.23	0.80 + 1.08
(41) Nigakialcohol	m		d, $J=6\text{Hz}$	2s
(46)	4.50 ~ 5.10	3.80 ~ 4.40	1.24	0.81 + 1.09
(42)	m	m	d, $J=6\text{Hz}$	2s
(48b)	4.91	3.95 ~ 4.15	1.27	1.03 + 1.05 + 1.07
	m	m	d, $J=6\text{Hz}$	3s
(48a)	3.36 ~ 4.04		1.24	1.01 + 1.05
	m		d, $J=6\text{Hz}$	2s
(53)	3.40 ~ 4.00		1.23	0.80 + 1.08
	m		d, $J=6\text{Hz}$	2s

(Chemical shift δ in ppm related to TMS ($\delta=0$))

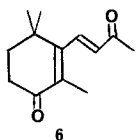
第6章 結 論 お よ び 要 約

本研究により得られた知見を要約すれば以下のごとくである。

(I) 紅茶精油中のイオノン類の単離

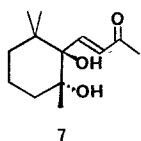
伊奈ら(1968年)は、紅茶精油の比較的高沸点部が官能検査の結果、香りの成分として重要な画分であることを知り、その画分から香りの成分としてイオノン類であるシスーテアスピロン(1)およびジヒドロアクチニジオリド(4)を単離している。著者は、その画分について再精査することにより、従来報告されているシスーテアスピロン(1)、 α -イオノン(2)、 β -イオノン(3)および4、5の他に、新に6(2mg)、7(13mg)、8(19mg)および9(約5mg)の4種のイオノン類を単離した。また、イオノン類以外の化合物として4-オキソノナン酸メチルおよび3S-(+)-3,7-ジメチル-1,5-オクタジエン-3,7-ジオールを紅茶から初めて単離した。以下にイオノン類である6, 7, 8 および9について述べる。

(1) 3'-オキソ- β -イオノン(6)



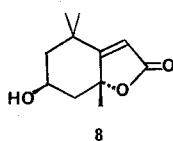
3'-オキソ- β -イオノンは、従来合成品としては知られていたが著者が天然から初めて単離したもので、その後バレータバコの葉(*Nicotiana tabacum* L.)からも単離された。

(2) 1', 2'-スレオ-1', 2'-ジヒドロキシ- β -イオノン(7)



本物質はナンバンギセル(*Aeginetia indica* L. var. *gracilis* NAKAI)から単離されており、天然からは2番目の発見である。

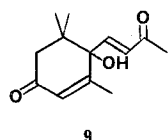
(3) ロリオリド(8)



本物質は各種の植物より単離されているが、紅茶から分離されたのは最初であり4'位に水酸基をもつカロチノイドから生成したものと考えられる。また、紅茶の香気

成分として重要であるジヒドロアクチニジオリド(4)との関連においても興味深いものである。

(4) デヒドロボミホリオール(9)



本物質は“Kidney bean”(Phaseolus vulgaris L.)の根から単離されているが、紅茶からは初めて分離された。

(II) α -および β -イオノンの光反応

II-1 α -および β -イオノンの三重項酸素酸化生成物

α -および β -イオン各 1.5 g を直径 18 cm のシャーレに入れ、10 W 蛍光灯下約 10 cm の所に静置し、反応後 (α -イオンは 2 週間後、 β -イオンは 4 日後) シリカゲルクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーで分離・精製を行った。その結果、 α -イオンからはエポキシド **10** (14%)、ジオール **11** (20%)、**12** (9%)、**6** (6%) および **13** (3%) が得られ、 β -イオンからは、エポキシド **5** (56%)、**4** (8%)、**6** (9%)、**7** (1%)、**13** (4%)、**14** (6%)、**15** (4%) および **16** (1%) が得られた。この光酸化によって得られた **4**、**5**、**6**、および **7** は各種植物の香気成分としてすでに単離されているものである。

II-2 α -ピラン (β -イオン誘導体) の一重項酸素酸化生成物

α -ピラン (**17**) をメタノールに溶かし、増感剤としてローズベンガルを用い、酸素を通じつつ 100 W 高圧水銀灯による光照射を行った。その結果、パーオキシド **18** を好収率で得た。この化合物は、酸、熱および光反応によりトリケトン体 **16** および **19** に変化した。

II-3 ヒドロキシ- α -イオノンの光環化生成物

α -イオンから誘導した化合物 **20** または **28** を、メタノール中 100 W 高圧水銀灯による光反応を行った。その結果、酸性溶液 (酢酸添加) および塩基性溶液 (炭酸ナトリウムまたはナトリウムメトキシド添加) 状態での光反応により、好収率でピラン (**22**、**27** あるいは **29**) に環化することを見出した。これらの環化化合物は、ピラン環を有するイオン類の合成への前駆物質となりうるものと考

えられる。

(Ⅲ) エデュラン類およびテアスピラン類の合成

イオノン類の中でも特にテトラヒドロピラン類およびスピロ結合を有するテアスピラン類は、香気成分としてまた生理活性物質としても注目されている。著者は、これらすべてに変換可能な経路を検討し、以下に記すように達成できた。(±)- α -イオノンから導いたデヒドロジオール**31**およびデヒドロトリオール**32**は、酢酸により環化してテトラヒドロピラン〔**33a**、**33b**(ジヒドロエデュランⅠ、Ⅱ)、**34a**、**34b**〕を生成した。**34a**および**34b**は、脱水反応によりエデュランⅠ(**37a**)およびエデュランⅡ(**37b**)となった。しかしながら、ピリジン中トシルクロリドとの反応においてデヒドロトリオール**32**はスピロ化合物〔**35a**、**35b**および**36**(ビチスピラン)〕を与えた。化合物**35a**、**35b**は、酸化により容易にシスーおよびトランスーテアスピロン(**1**、**38**)に、また、還元により5,6-エリスロー6-ヒドロキシジヒドロテアスピラン(**39a**、**39b**)に変化した。このように、デヒドロジオール**31**およびデヒドロトリオール**32**の環化により、ジヒドロエデュランⅠおよびⅡ、エデュランⅠおよびⅡ、6-ヒドロキシジヒドロテアスピラン、シスーテアスピロンおよびビチスピランを合成できた。特に、デヒドロトリオール**32**は、エデュラン類およびテアスピラン類合成への鍵物質となりうるものと思われる。

(Ⅳ) ニガキアルコールおよび関連化合物の合成

最近単離されたイオノン環の2'位のメチル基の酸化されたイオノン類であるニガキアルコール**41**と**44**を(±)- α -イオノンから以下のように合成した。まず、 α -イオノンの2'位のメチル基をヨウ素、酢酸銀により酸化して化合物**45**を得た。この化合物**45**から10ステップでニガキアルコール**53**を、2ステップで**44**に誘導した。

本法により、ニガキアルコールを初めて合成できた。また、簡単に手に入る α -イオノンから誘導でき、この方法により天然イオノン類の異性体**48a**および**54**も得ることができた。

謝

辞

本研究は、京都大学深海浩教授の御懇篤なる御指導により完成したもので、ここに先生に謹んで感謝の意を表します。また、上野民夫助教授ならびに同研究室の諸氏に多大の御便宜と御教示をいただき、厚く御礼申し上げます。この仕事の初期に特に御指導を仰ぎました静岡大学農学部伊奈和夫博士に深甚なる謝意を表します。

名城大学にあっては、機会を与えられかつ御理解を賜った薬学部長立松晃教授、薬品分析学教室井口正信教授、同研究室西山敦子女史に深謝します。また、核磁気共鳴および質量スペクトルに関して測定および御助言いただいた静岡大学片桐孝夫教授、名城大学丹羽正武博士・春名光昌博士に御礼申し上げます。

また、貴重な標品を分与され、種々御討論いただいた東京大学高橋武美教授、名古屋市立大学榊原仁作教授、オーストラリア CSIRO の F. B. Whitfield 博士に厚く御礼申し上げます。

さらに元素分析の測定の労をとられた名城大学分析センターの諸氏に感謝します。

実 験 の 部

mp : 未補正、微量融点測定器（島津製作所製）による。

TLC : Silica-Gel G, PF 254 および Silica-Gel HF 254, Aluminum oxid 60 F 254 (Type E)。

硫酸-メタノールもしくはヨウ素で検出。

カラムクロマトグラフィー : (a) Silica-Gel G nach stahl (b) Aluminum oxid

IR : 日立 215 型および島津 IR-400 赤外分光光度計にて測定。

UV : 日立 214 型分光光度計にて測定。

PMR : Varian A-60 A 型 Spectrometer および日本電子 PS-100 型 High Resolution Spectrometer にて測定。Chemical Shift は TMS を内部標準とした δ 値、また、NMR の記載は次の略号を用いた。

s=singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet, m=multiplet

CMR : 日本電子 FX100 型 Spectrometer にて測定、Chemical Shift は TMS を内部標準とした δ 値。

Mass : 日立 RMU-6 D 型、M-52 型質量分析計にて測定。

$[\alpha]_D$: 日本分光 DIP-SL 型旋光度計にて測定。

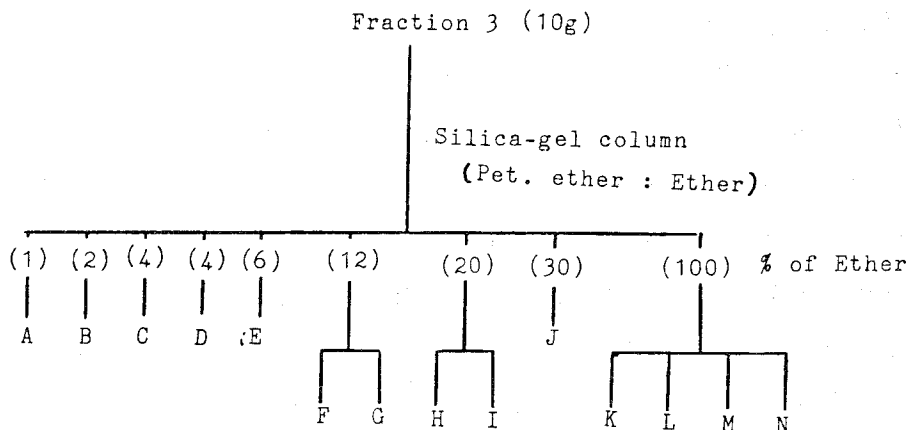
第 2 章に関する実験

2.2 に関する実験

枕崎産紅茶ダスト 1,000 kg に10倍量 (W/V) のメタノールを加え、60℃で約15分間還流抽出を行い、遠心ろ過後、さらに10倍量のメタノールで紅茶ダストを洗浄した。抽出液は、75～80℃で濃縮を行い、約5kgの半固形状の抽出物を得た。抽出物に当量の温湯を加え、完全な液体としたのち水蒸気蒸留を行った。留出液に食塩を飽和して約半量のエチルエーテルで2回抽出を行い、エーテル層を脱水後1/10量まで濃縮した。次に、エーテル量の約1/3容量の5%水酸化ナトリウム、5%塩酸および蒸留水でそれぞれ2回洗浄を行い、脱水後、さらに濃縮を行い、淡黄色の紅茶様の強い香りを有する液体350gを得た。次に、P. G. L. C. の改良型⁽¹⁶⁾を用いて分取を行い、先に報告されている重要な画分を集めた。分取の実験は、PEG20M(25%セライト545、30～60メッシュ)⁽¹⁷⁾のカラムを用い、カラ

Table III

Fraction No.	Solvent		Volume of solvent (ml)
	Pet. ether : Ether		
1 ~ 5	100	0	500
6 ~ 30	99	1	2500
31 ~ 55	98	2	2500
56 ~ 80	96	4	2500
81 ~ 105	94	6	2500
106 ~ 120	88	12	1500
121 ~ 135	80	20	1500
136 ~ 150	70	30	1500
151 ~ 170	0	100	2000



A	methyl-n-hexadecanoate
B	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone
C	α -ionone
D	β -ionone
E	dibutylphthalate
F	methyl-4-oxononanoate
G	1',2'-epoxy-1',2'-dihydro- β -ionone
H	cis-theaspirone
I	dihydroactinidiolide
J	3'-oxo- β -ionone
K	1',2'-threo-1',2'-dihydro- β -ionone
L	loliolide
M	dehydrovomifoliol
N	3S-(+)-3,7-dimethyl-1,5-octadiene-3,7-diol

Fig. 25

△温度は 190 °C で気化器温度 270 °C、温度勾配管の最高温度 200 °C、キャリアーガス (N₂、流量 1 ℓ/min.) の条件で行い、Rt 25 ~ 45 分の面分を集めた。その結果 10 g の淡黄色の精油を得た。得られた精油をシリカゲルカラム (500 g) により、溶媒系 (石油エーテル : エーテル) で分離を行った。その結果、A ~ N の 14 種類の化合物を得た。

2.3 に関する実験

パルミチン酸メチル (A) 化合物 A (GC: 10% PEG 20 M (1 m)、180℃、 $Rt = 3.1$ 分) は Fr. 22 ~ 29 より得られ PEG 20 M によるガスクロマトグラフィー分取により精製し、白色結晶として 10 mg 得られた。MS m/z : 270 (M^+) ($C_{17}H_{34}O_2$)。IR ν (KBr): 1740 ($C=O$)、1260 および 1173。PMR δ (CCl_4): 0.90 (3 H, br. t, CH_3)、1.30 (26 H, m, CH_2)、2.50 (2 H, t, $COCH_3$) および 3.60 (2 H, s, OCH_3)。これらのデータよりパルミチン酸メチルと推定し、標品とスペクトルデータを比較したところ完全に一致した。

6, 10, 14-トリメチル-2-ペンタデカノン (B) 化合物 B (GC: 10% DEGS (1 m)、140℃、 $Rt = 2.4$ 分) は Fr. 39 ~ 48 より得られ、シリカゲル TLC (n-ヘキサン: ベンゼン = 2 : 1) で精製して油状物質として 15 mg 得た。MS m/z : 268 (M^+) ($C_{18}H_{36}O$)。IR ν (film): 1705 ($C=O$)。これらのデータより 6, 10, 14-トリメチル-2-ペンタデカノンと推定し、文献記載の IR、⁽⁵⁰⁾ Mass スペクトルを比較したところ完全に一致した。

α -イオノン (C) 化合物 C (GC: 10% DEGS (1 m)、140℃、 $Rt = 1.7$ 分) は Fr. 50 ~ 60 より得られ、Mass スペクトルのパターン [m/z 192 (M^+)、177、136、121 (base peak)、93 および 77] およびシリカゲル TLC の挙動が α -イオノンに完全に一致した。

β -イオノン (D) 化合物 D (GC: 10% DEGS (1 m)、140℃、 $Rt = 2.7$ 分) は、Fr. 69 ~ 80 より得られ、Mass スペクトルのパターン [m/z 192 (M^+)、177、(base peak)、149、136 および 121] およびシリカゲル TLC の挙動が β -イオノンに完全に一致した。

フタル酸ジブチル (E) 化合物 E (GC: 10% DEGS (1 m)、170℃、 $Rt = 12.0$ 分) は、Fr. 85 ~ 92 より得られ、PEG 20 M によるガスクロマトグラフィー分取により油状物質として 15 mg 得た。MS m/z : 278 (M^+) ($C_{16}H_{22}O_4$)、149 (base peak)。IR ν (film): 1720 ($C=O$)、1600 および 1580 ($C=C$)、1465、1280、1180、1120。PMR δ (CCl_4): 1.00 (6 H, br. t, CH_3)、1.20 ~ 1.80 (8 H, m, OCH_2)、4.20 (4 H, t) および 7.45 (4 H, m)。これらのデ

ータよりフタル酸ジブチルと推定し、標品とスペクトルデータを比較したところ完全に一致した。

4-オキソノナン酸メチル (F) 化合物F(GC: 10%DEGS (1m)、170°C、 $Rt=1.6$ 分)は、Fr. 103 ~ 108より得られシリカゲルTLC(n -ヘキサン: エーテル= 5 : 1、 $Rf=0.35$)より油状物質として15mg得た。MS m/z : 186 (M^+) ($C_{10}H_{18}O_3$)。IR ν (film): 1720 および 1700 ($C=O$)。PMR δ (CCl_4): 0.90 (3H, br. t, CH_3), 1.20 ~ 1.60 (6H, m, CH_2), 2.30 ~ 2.55 (6H, m, $CH_2COCH_2CH_2COO$), 3.60 (3H, s, OCH_3)。レブリン酸メチルとのスペクトルデータの比較より、4-オキソノナン酸メチルと推定した。

1',2'-エポキシ-1',2'-ジヒドロ- β -イオノン (G) 化合物G(GC: 10%DEGS (1m)、170°C、 $Rt=2.3$ 分)は、Fr. 103 ~ 108より得られ、シリカゲルTLC(n -ヘキサン: エーテル= 1 : 2)により精製し、白色結晶として10mg得た($Rf=0.64$)。MS m/z : 208 (M^+) ($C_{13}H_{20}O_2$)、123 (base peak)。UV λ (EtOH) 234nm ($\epsilon=12,000$)。IR ν (CCl_4): 1700 および 1680 ($C=O$)、1630 ($C=C$)。PMR δ (CCl_4): 0.93、1.15 および 1.17 (各3H, s, CH_3)、1.4 ~ 1.8 (6H, m, CH_2)、2.20 (3H, s, $COCH_3$)、6.16 および 6.85 (各1H, d, $J=16$ Hz、トランスオレフィンプロトン)。これらのデータより1',2'-エポキシ-1',2'-ジヒドロ- β -イオノンと推定し、標品と比較したところ完全に一致した。

シス-テアスピロン (H、化合物1) およびジヒドロアクチニジオリド (I、化合物4) 化合物HおよびI(GC: 10%DEGS (1m)、170°C、 $Rt=2.3$ 分および4.5分)は、Fr. 124 ~ 134より得られ、IRスペクトルおよびTLCの挙動より、シス-テアスピロン(1)およびジヒドロアクチニジオリド(4)と同定した。

3'-オキソ- β -イオノン (J、化合物6) 化合物J(GC: 10%PEG20M (1m)、200°C、 $Rt=5.8$ 分)は、Fr. 141、142より得られ、PEG20Mによるガスクロマトグラフィー分取により約2mg得られた。MS m/z : 206 (M^+) (C_{13}

H_{18}O_2)。UV λ (Et OH) (ϵ) : 221 (11, 800) および 273 (10, 000)。IR ν (CCl_4) : 1700 および 1680 ($\text{C}=\text{O}$)、1362、1358、1339、1316、1251、1179 および 983。これらのデータより 3'-オキソ- β -イオノンと推定し、標品とスペクトルデータを比較したところ完全に一致した。

1,2'-スレオ-1,2'-ジヒドロキシ- β -イオノン (K、化合物 7) 化合物 K は、Fr. 143 ~ 170 より得られ、シリカゲル TLC (ベンゼン : 酢酸エチル = 2 : 1、 $R_f = 0.37$) により 13 mg 得られた。[α] $^20_D + 4.1^\circ$ ($c = 0.66$ in EtOH)。MS m/z : 226 (M^+) ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$)。IR ν (KBr) : 1663 および 1640 ($\text{C}=\text{O}$)。PMR δ (CDCl_3) : 0.82、1.12 および 1.23 (各 3H、s、 CH_3)、1.90 (2H、m、OH)、2.29 (3H、s、 COCH_3)、6.34 および 7.35 (各 1H、d、 $J = 16$ Hz、トランスオレフィンプロトン)。これらのデータから 1,2'-スレオ-1,2'-ジヒドロキシ- β -イオノンと推定し、標品と直接比較することにより同定した。

ロリオリド (L、化合物 8) 化合物 L は、Fr. 143 ~ 170 より得られ、シリカゲル TLC (ベンゼン : 酢酸エチル = 1 : 1、 $R_f = 0.43$) より、白色針状晶として 19 mg 得られた。[α] $^20_D - 63^\circ$ ($c = 0.93$ in EtOH)。MS m/z : 196 (M^+) ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$)。IR ν (KBr) : 3430 (OH)、1730 ($\text{C}=\text{O}$)、1619 ($\text{C}=\text{C}$)。PMR δ (CDCl_3) : 1.28、1.48 および 1.88 (各 3H、s、 CH_3)、1.62 (1H、s、OH)、4.27 (1H、m、O-C-H) および 5.64 (1H、s、 $\text{CH}=\text{C}$)。ロリオリドの標品と Mass、IR および PMR を直接比較することにより同定した。

デヒドロボミホリオール (M、化合物 9) 化合物 M は、Fr. 143 ~ 170 より得られ、シリカゲル TLC (ベンゼン : 酢酸エチル = 2 : 1、 $R_f = 0.25$) により、粗な油状物質として 5 mg 得られた。日立 M-52 型質量分析計による GC-MS (OV-1 (1 m)、 180°C 、 $R_t = 2.7$ 分) によるマススペクトルは m/z (relative intensity) : 222 (M^+ 、0.3)、204 (0.4)、189 (0.7)、166 (19)、124 (100)、95 (10)、69 (9)、55 (9)、43 (47) を示した。このマスフラグメントパターンおよび TLC の挙動は、デヒドロボミホリオール (標品) と完全に一致した。

3S-(+)-3,7-ジメチル-1,5-オクタジエン-3,7-ジオール (N) 化合物 N は、Fr. 143 ~ 170 より得られ、シリカゲル TLC (ベンゼン : 酢酸エチル

$= 1 : 1$ 、 $R_f = 0.31$)より油状物質として11mg得られた。 $[\alpha]_D^{20} + 2.9^\circ$ ($c = 0.175$ in Et OH)。MS m/z : 152 ($M^+ - 18$) ($C_{10}H_{18}O_2$)。IR ν (film) : 3300 (OH)、1645 (C=C)、975 および 920。PMR δ ($CDCl_3$) : 1.28 (3H, s, CH_3)、1.33 (6H, s, CH_3)、1.73 (2H, br. s, OH)、2.27 (2H, d, CH_2 C=)、4.80 ~ 6.20 (3H, m, $CH_2 = CH$, $J = 17$, 11 および 3 Hz) および 5.67 (2H, m, トランスオレフィンプロトン)。CMR δ ($CDCl_3$) : 27.4 (q)、29.8 (q $\times 2$)、44.9 (t)、70.5 (s)、72.5 (s)、111.7 (t)、121.5 (d)、142.3 (d) および 144.4 (d)。これらのデータより 3, 7-ジメチル-1, 5-オクタジエン-3, 7-ジオールと推定し、3S-(+)-リナロールから誘導した標品との各種スペクトルとの比較により同定した。

3S-(+)-リナロールから3S-(+)-3,7-ジメチル-1,5-オクタジエン-3,7-ジオールへの誘導 3S-(+)-リナロール(300mg)をメタノール(300 ml)に溶かし、ローズベンガル(100mg)を入れ、酸素を通じつつ100 W高圧水銀燈で光照射した。反応液に、水に溶かした亜硫酸ナトリウム(5g)を入れ、一昼夜攪拌した。その反応物を濃縮し、シリカゲルTLC(ベンゼン：酢酸エチル=1 : 1、 $R_f = 0.31$)で精製後、反応生成物を16mg得た。 $[\alpha]_D^{20} + 3.2^\circ$ ($c = 0.79$ Et OH)。MS m/z : 152 ($M^+ - 18$) ($C_{10}H_{18}O_2$)。PMR δ ($CDCl_3$) : 1.28 (3H, s, CH_3)、1.33 (6H, s, CH_3)、1.73 (2H, br. s, OH)、2.27 (2H, d, CH_2 C=)、4.80 ~ 6.20 (3H, m, $CH_2 = CH$, $J = 17$, 11 および 3 Hz)、5.67 (2H, m, $CH = CH$)。CMR δ ($CDCl_3$) : 27.3 (q)、29.6 (q)、29.7 (q)、44.9 (t)、70.4 (s)、72.6 (s)、111.7 (t)、121.5 (d)、142.1 (d) および 144.6 (d)。

第 3 章に関する実験

3.1 に関する実験

α -イオノンの光照射 α -イオン (1.5 g) を直径 18 cm のシャーレに入れ、増感剤を加えないで、10 W 蛍光灯下に置いた。2 週間後約 70% の原料が変化した。生成物をシリカゲルカラム (100 g) で石油エーテル：エーテル系で流した。その結果、次の化合物を同定した。エポキシド **10** (14%)、ジオール **11** (22%)、**12** (9%)、**6** (6%) および **13** (3%) であり、約 33% の原料を回収した。

2,3'-エポキシ-2,3'-ジヒドロ- α -イオン **10** 本化合物は、マススペクトルにおいて親イオンピークが m/z 208 ($C_{13}H_{20}O_2$) に観察されることから酸化体であり、PMR スペクトルにエポキシの付け根のプロトンが δ 2.95 (1 H, br. t) に観察され、 δ 5.80 ~ 6.78 (2 H, ABX 型オレフィンプロトン、 $J=16$ Hz) がみられることから **10** であると推定し、合成品と直接比較することより同定した。

シス-3'-オキソ- β -イオン **13** Mass スペクトルにおいて親イオンピークが m/z 206 に観察され、分子式 $C_{13}H_{18}O_2$ が推定される。次のデータよりシス-3'-オキソ- β -イオンと推定した。IR ν (film) : 1700、1670、1630 および 1610。PMR δ ($CDCl_3$) : 1.17 (6 H, s, gem. CH_3)、1.56 (3 H, s, CH_3)、1.89 (2 H, t, CH_2)、2.15 (3 H, s, $COCH_3$)、2.42 (2 H, t, $COCH_2$)、6.12 ~ 6.42 (2 H, シスオレフィンプロトン、 $J=12$ Hz)。UV λ (Et OH) nm(ϵ) : 227 (7,000) および 273 (10,000)。

トランス-3'-オキソ- β -イオン **6** 本化合物の親イオンピークは m/z 206 に観察され、分子式 $C_{13}H_{18}O_2$ が推定された。この化合物の構造を次のデータからトランス-3'-オキソ- β -イオンと推定した。IR ν (film) : 1700、1680 および 1615。UV λ (Et OH) : 221 (11,800) および 273 (10,000)。PMR δ ($CDCl_3$) : 1.20 (6 H, s, gem. CH_3)、1.73 (3 H, s, CH_3)、1.85 (2 H, m, CH_2)、6.07 (1 H, d, $J=16$ Hz) および 7.11 (1 H, br. d, $J=16$ Hz)。

4'-オキソ- α -イオン **12** 本化合物の親イオンピークは m/z 206 より分子式が $C_{13}H_{18}O_2$ と推定した。次のスペクトルデータより 4'-オキソ- α -イオン

と推定し、合成品との直接比較によって同定した。IR ν (film) : 1700、1680 および 1630。UV λ (Et OH) nm(ϵ) : 238 (15,000)。PMR δ (CDCl₃) : 1.00 および 1.06 (各 3H, s, gem. CH₃)、1.89 (3H, br. s, CH₃)、2.21 (3H, s, COCH₃)、2.64 (2H, m, CH₂)、5.89 (1H, m)、6.06 (1H, d, J = 16 Hz)、6.75 (1H, d, J = 16 Hz)。

2',3'-ジヒドロキシ-2',3'-ジヒドロ- α -イオノン11 本化合物は mp. 132 ~ 134°C の無色板状結晶で、IR ν (KBr) : 3500、3350、1655 および 1620。UV λ (Et OH) nm(ϵ) : 232 (11,600) より水酸基と α , β -不飽和カルボニル基の存在を示している。次に、この化合物を無水酢酸-ピリジンでアセチル化してスペクトル分析を行った。IR ν (KBr) : 3400。PMR δ (CDCl₃) : 0.85 および 1.00 (各 3H, s, gem. CH₃)、1.07 (3H, s, CH₃)、2.02 (3H, s, OCOCH₃)、2.23 (3H, s, COCH₃)、3.98 (1H, m, OH)、5.97 (1H, d, J = 16 Hz) および 7.05 (1H, d, J = 10, 16 Hz)。これらのスペクトルデータより、本化合物を 2',3'-ジヒドロキシ-2',3'-ジヒドロ- α -イオノンと推定し、合成品との比較により同定した。

β -イオノンの光照射 分離した化合物のうち **14** および **15** をのぞくすべての化合物は合成品との直接比較により同定した。

β -イオノン 1.5 g を直径 18 cm のシャーレに流し込み、増感剤を加えないで 10 W 蛍光灯下 10 cm のところに置き光照射を行った。4 日後 95% の β -イオノンが変化し、TLC (n-ヘキサン : エチルエーテル = 1 : 2) で 12 のスポットを与えた。ガスクロマトグラム上にも 12 のピークが観察された。これらの生成物をシリカゲルカラムクロマト (3 \times 28 cm) で石油エーテル 300 ml、次に石油エーテル : エチルエーテル 99 : 1、98 : 2、96 : 4、94 : 6、88 : 12、80 : 20、70 : 30、60 : 40 および 50 : 50 をそれぞれ 600 ml 流した。それらをさらに分取 TLC (n-ヘキサン : エチルエーテル = 1 : 2) および分取ガスクロマトグラフィー (カラム : 20% DEGS on Celite 545、カラム温度 : 180 or 200°C、キャリアーガス : 流速 40 ml/min. He) で分離・精製し、既知の化合物と直接比較を行い同定した。それらは、 β -イオノン **3** (R_f = 0.81) (80 mg)、1',2'-エポキシ-1',2'-ジヒドロ

β -イオノン **5** ($R_f=0.64$) (692mg) (45%収率)、2, 6, 6-トリメチル-2, 3-エポキシシクロヘキシリデン-1-アセトアルデヒド **14** ($R_f=0.56$) (28mg) (2%収率)、ジヒドロアクチニジオリド **4** ($R_f=0.45$) (42mg) (3%収率)、シス-3'-オキソ- β -イオノン **13** ($R_f=0.41$) (30mg) (2%収率)、トランス-3'-オキソ- β -イオノン **6** ($R_f=0.40$) (113mg) (7%収率)、6, 6-ジメチル-8-ウンデセン-2, 7, 10-トリオン **16** ($R_f=0.27$) (5mg) (0.3%収率)、1', 2'-スレオ-1', 2'-ジヒドロキシ- β -イオノン **7** ($R_f=0.25$) (7mg) (0.4%収率)および4-ヒドロキシジヒドロアクチニジオリド **15** ($R_f=0.12$) (15mg) (1%収率)であった。

β -イオノンの自動酸化 β -イオノン1.5gを18cmのシャーレ内に流し込み暗室に放置した。 β -イオノンの1', 2'-エポキシ-1', 2'-ジヒドロ- β -イオノン **5**への酸化は非常に緩慢であった。1年6ヶ月後でさえ、ガスクロマトグラフィー上で50%の β -イオノンが残っていた。分取TLC(n-ヘキサン：エチルエーテル=1：2)で分離した。主生成物は1', 2'-エポキシ-1', 2'-ジヒドロ- β -イオノン(600mg、37%収率)であり、一方2, 6, 6-トリメチル-2, 3-エポキシシクロヘキシリデン-1-アセトアルデヒド **14**、トランス-3'-オキソ- β -イオノン **6**および1', 2'-スレオ-1', 2'-ジヒドロキシ- β -イオノン **7**を微量成分として確認した。また、 β -イオノン **3**を53%回収した。

2, 6, 6-トリメチル-2, 3-エポキシシクロヘキシリデン-1-アセトアルデヒド **14** MS m/z : 180 (M^+) ($C_{11}H_{16}O_2$)。UV λ (Et OH) nm (ϵ): 240 (14,440)。IR ν (CCl_4): 1680 (C=O)、1620 (C=C)。PMR δ (CCl_4): 1.10 および 1.12 (各3H, s, gem. CH_3)、1.61 (3H, s, CH_3)、2.95 (1H, t)、5.83 (1H, d, $J=8.0$ Hz)、10.17 (1H, d, CHO, $J=8.0$ Hz)。

4-ヒドロキシジヒドロアクチニジオリド **15** MS m/z : 196 (M^+) ($C_{11}H_{16}O_3$)。IR ν (CCl_4): 1740 (C=O)、1635 (C=C)。PMR δ (CCl_4): 1.23 および 1.27 (各3H, s, gem. CH_3)、1.55 (3H, s, CH_3)、2.50 (1H, m, OH)、4.19 (1H, m, H-C-O)、5.67 (1H, s, COCH=)。

3.2 に関する実験

β -イオノンの光照射 β -イオン5 gをメタノール250 mlに溶解し、100 W 高圧水銀燈で5時間光照射を行った。主生成物はガスクロマトグラフィーによる分析から α -ピラン**17**であることを確認した。次に、その反応液にローズベンガル50 mgとNaOH100 mgを入れ、酸素を通じながらさらに1時間光照射した。反応後、反応液に水を入れ、エーテル抽出した。エーテル層を脱水濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン：エーテル＝8：1）で分離したところ主生成物としてパーオキシド**18**が80%の収率で得られた。IR ν (film)：1620 (C=C)。PMR δ (CCl₄)：0.97、1.05、1.08 および 1.37 (各3 H、s、CH₃)、6.18～6.40 (2 H、d、d、*J*=10 Hz、シスオレフィンプロトン)。Found：C、69.58；H、9.13% Calcd. for C₁₃H₂₀O₃：C、69.60；H、9.00%

18の酸化白金を用いた接触還元 化合物**18** (27 mg)を酢酸エチル5 mlに溶かし、酸化白金3 mgを入れ、室温で接触還元を行った。触媒を除去後、濃縮し、反応混合物を分取シリカゲルクロマトグラフィー（*n*-ヘキサン：エーテル＝8：1）で分離した。その結果、主生成物はジヒドロ体で24 mg得られた。IR ν (film)：1460、1380、1140 および 862。水酸基、カルボニル、オレフィンの吸収はみられなかった。PMR δ (CCl₄)：2.08 (4 H、s、CH₂)。

18のパラジウムカーボンを用いた接触還元 化合物**18**、92 mgをメタノール5 mlに溶かし、5%パラジウムカーボン3 mgを入れ、室温で接触還元を行った。触媒を除去し、濃縮後、分取シリカゲルTLC（*n*-ヘキサン：エーテル＝8：1）で分離した。主生成物は、トリケトン体で40 mg得られた。MS m/z ：226 (M⁺) (C₁₃H₂₂O₃)。IR ν (film)：1720 および 1705 (C=O)。PMR δ (CDCl₃)：1.18 (6 H、s、gem. CH₃)、1.46～1.60 (4 H、m、CH₂)、2.17 および 2.25 (各3 H、s、COCH₃)、2.38～2.56 (2 H、m、COCH₂)、2.70～2.88 (4 H、m、CH₂)。副生成物は、フラン化合物で26 mg得られた。MS m/z ：208 (M⁺) (C₁₃H₂₀O₂)。IR ν (film)：1720 (C=O)、1610 (C=C)、1560、780。UV λ (MeOH) nm (ϵ)：219 (7,300)。PMR δ (CDCl₃)：1.21 (6 H、s、gem. CH₃)、1.44～1.56 (4 H、m、CH₂)、2.05 (3 H、s、CH₃)、2.21 (3 H、s、COCH₃)、2.20

~2.40 (2H, m, COCH₂), 5.78 (2H, s)。

18の19への酸異性化 化合物**18**、500mgを1N-HCl(20ml)を含む20%メタノール中で30分間攪拌した。その反応液に水を入れ、エーテルで抽出した。脱水、濃縮後、分取シリカゲルTLC(n-ヘキサン:エーテル=1:2)で分離した。主生成物は**19**(R=CH₃)で260mg得られた。MS m/z : 256 (M⁺) (C₁₄H₂₄O₄)。IR ν (film): 1720 および 1710 (C=O)。PMR δ (CDCl₃): 1.10 (6H, s, gem. CH₃), 1.40~1.52 (4H, m, CH₂), 2.09 および 2.23 (各3H, s, COCH₃), 2.28~2.46 (2H, m, COCH₂), 2.82 (2H, d, J=6Hz), 3.37 (3H, s, OCH₃), 4.05 (1H, t, J=6Hz)。ジオキサン中で反応を行うと主生成物として**19**(R=H)が得られた。**19**(R=H)のPMRスペクトルにおいて、メトキシ基のメチルシグナルのかわりに重水で消える水酸基のプロトンの吸収がみられた。

18の16への熱異性化 化合物**18**、50mgをキシレン50mlに溶かし、2時間半、140℃で加熱した。反応物を、分取シリカゲルTLC(n-ヘキサン:エーテル=1:2)で分離した。主生成物は**16**で25mg得られた。MS m/z : 224 (M⁺) (C₁₃H₂₀O₃)。IR ν (film): 1705 および 1680 (C=O), 1605 (C=C)。PMR δ (CCl₄): 1.12 (6H, s, gem. CH₃), 1.30~1.50 (4H, m, CH₂), 2.00 および 2.27 (各3H, s, COCH₃), 2.16~2.40 (2H, m, COCH₂), 6.70~7.24 (2H, d, d, J=16Hz, トランスオレフィンプロトン)。

18の光反応 化合物**18**、100mgをメタノール15mlに溶かし、パイレックスチューブ(ϕ =18mm)に入れ、増感剤を加えないで、100Wの高圧水銀燈で5時間照射した。反応液を濃縮後、分取シリカゲルTLC(n-ヘキサン:エーテル=1:1)で分離した。**16**および**19**(R=CH₃)が12.3%および8.3%の収率で得られた。

3.3 に関する実験

(37-38)

既知化合物 **20a**、**20b** および **25** については文献を付記し、データは省略した。また、化合物 **23**、**24**、**26a** および **26b** は、3'位あるいは10位に置換基を持たない化合物の文献値との比較により推定した。
(26-36-39)

ジオール **28** $dl-\alpha$ -イオノン⁽⁵¹⁾ (3.3 g) を、Woodward らの方法により酢酸を溶媒として酢酸銀とヨウ素を反応させ、その後メタノール性水酸化カリウムで処理してジオール **28** を 1.3 g 得た。mp. 121 ~ 122°C。MS m/z : 226 (M^+) ($C_{13}H_{22}O_3$)。UV λ (MeOH) nm(ϵ) : 228 (18,000)。IR ν (KBr) : 3420 (OH)、1665 (C=O)、1625 (C=C)。PMR において、3' 位の水酸基の付け根のプロトンの吸収が 3.32 ppm (q)、半値幅 18 Hz に観察されることより **28** の構造をとっているものと推定した。

20 a の光照射反応 中性溶液 : **20 a** (250 mg) をメタノール 350 ml に溶かし、増感剤を入れないで 10 W 低圧水銀燈で光照射した。1 時間半後に、減圧下でメタノールを留去し、残留物をシリカゲル TLC (ベンゼン : 酢酸エチル = 2 : 1) で分離した。その結果、**21** (25 mg、収率 10%)、**24** (23 mg、収率 10%)、**25** (28 mg、収率 12%)、**26 a** (14 mg、収率 6%) および **20 a** (50 mg) を得た。⁽³⁹⁾ **21** ; MS m/z : 268 (M^+) ($C_{15}H_{24}O_4$)。UV λ (MeOH) nm(ϵ) : 234 (5,000)。IR ν (film) : 3450 (OH)、1725 および 1700 (C=O)、1615 (C=C)。PMR において 6.11 ~ 6.49 ppm (2 H, m, $J=10, 12$ Hz) に AB タイプのシスオレフィンプロトンの吸収が観察されることより、構造は **21** であると推定した。**24** ; MS m/z : 250 (M^+) ($C_{15}H_{22}O_3$)。IR ν (film) : 1735 (C=O)。**26 a** ; MS m/z 250 (M^+) ($C_{15}H_{22}O_3$)。IR ν (film) : 1745 (C=O)、1665 および 1605 (C=C)、780。⁽²⁶⁻³⁹⁾ これらのデータは、3' 位あるいは 10 位に置換基を持たない化合物の文献値と類似しており、PMR において 3' 位あるいは 10 位のアセチル基のメチルプロトンの吸収がどちらも 2.01 ppm に観察されることから、構造は **24** および **26 a** であると推定した。

酸性溶液 : 化合物 **20 a** (300 mg) を酢酸 28 ml を含むメタノール 350 ml に溶かし、前述と同様な方法で光照射した。1 時間半後に、炭酸ナトリウム水溶液で中和後、溶媒を除去し、シリカゲル TLC (ベンゼン : 酢酸エチル = 2 : 1) で分離した。その結果、化合物 **22** を 202 mg (収率 64%) 得た。MS m/z : 250 (M^+-32) ($C_{16}H_{26}O_4$)。IR ν (film) : 1735 (C=O)、1680 (C=C)。PMR δ ($CDCl_3$) : 0.77、1.06 および 1.25 (各 3 H, s, CH_3)、1.72 (3 H, s, CH_3)、2.09 (3 H,

s、COCH₃）、3.33（3H、s、OCH₃）、3.54（1H、br. d、O—C—H、 $J=5$ Hz）、4.83（1H、br. d、 $J=5$ Hz）、4.88（1H、m、O—C—H、 $W1/2=8$ Hz）。

塩基性溶液：化合物 **20a**（300 mg）を5%炭酸ナトリウム水溶液 30 ml を含むメタノール 350 ml に溶かし、同様な条件で光照射した。1 時間半後に、減圧下でメタノールを留去し、残留物をシリカゲル TLC（ベンゼン：酢酸エチル＝2：1）で分離した。主生成物は、**27a**（171 mg、収率57%）で、副生成物は、**27b**（61 mg、収率24%）であった。**27a**；MS m/z ：250 (M^+-18) ($C_{15}H_{24}O_4$)。IR ν （film）：3430（OH）、1720（C=O）。PMR δ （CDCl₃）：1.17、1.18 および 1.35（各3H、s、CH₃）、2.14（3H、s、COCH₃）、3.84（1H、br. s、OH）、5.28（1H、q、O—C—H、 $W1/2=18$ Hz）、5.63（1H、t、C—5=CH）。**27b**；MS m/z ：208 (M^+-18) ($C_{13}H_{22}O_3$)。IR ν （KBr）：3300（OH）。PMR δ （CDCl₃）：1.10、1.16 および 1.13（各3H、s、CH₃）、2.29（2H、m、C—4 CH₂）、3.25 および 3.80（1H、q、O—C—H、 $W1/2=18$ Hz）、5.49 および 5.62（1H、t、C—5=CH、 $J=4$ Hz）。**27a** および **27b** はそれぞれのエピマーの混合物である。

化合物 **20b**（500 mg）を NaOMe 300 mg を含むメタノール 350 ml に溶かし、前述と同様に光照射した。その結果、化合物 **27b** が 395 mg（収率79%）得られた。また、同様な条件で化合物 **28** を光照射したところ、化合物 **29** が 350 mg（収率70%）得られた。MS m/z ：208 (M^+-18) ($C_{13}H_{22}O_3$)。IR ν （KBr）：3300（OH）。PMR δ （CDCl₃）：1.10、1.18、1.33 および 1.46（各3H、s、CH₃）、2.29（2H、m、C—4 CH₂）、3.50（1H、br. s、O—C—H）、5.58（1H、m、C—5=CH）。**29** はエピマーの混合物である。

21の挙動 **21**（26 mg）を酢酸 2 ml を含んだメタノール 25 ml に溶かし、室温で1 時間半攪拌した。反応液を炭酸ナトリウム水溶液で中和後、シリカゲル TLC（ベンゼン：酢酸エチル＝2：1）で分離した。その結果、**22** が 16 mg（収率 60%）得られた。一方、**21** は炭酸ナトリウム水溶液を含むメタノール中では変化は全く見られず **21** を回収した。

22から23への脱メタノール反応 **22**（50 mg）をキシレン 50 ml に溶かし、1 時

間加熱還流した。反応終了後、減圧濃縮し、残留物をシリカゲル TLC (ベンゼン : 酢酸エチル = 5 : 1) で分離した。その結果、**23** が 25 mg (収率 56%) 得られた。MS m/z : 250 (M^+) ($C_{15}H_{22}O_3$)。IR ν (film) : 1735 (C=O)、1640 および 1595 (C=C)。これらのデータは、10 位に置換基を持たない化合物の文献値と類似しており、PMR において 10 位のアセチル基のメチルプロトンの吸収が 2.04 ppm に観察されることから構造は **23** であると推定した。

27 a、**27 b** および **29** から **26 a**、**26 b** および **30** への脱水反応 **27 a** (50 mg) をベンゼン 10 ml に溶かし、60°C で 1 時間加熱した。減圧下でベンゼンを留去し、残留物をシリカゲル TLC (ベンゼン) で分離した。その結果、**26 a** が 40 mg (収率 87%) 得られた。同様な反応で、**27 b** (50 mg) からは、**26 b** (38 mg、収率 83%) を、**29** (50 mg) からは **30** (35 mg、収率 76%) を得た。**26 b** ; MS m/z : 208 (M^+) ($C_{13}H_{20}O_2$)。IR ν (film) : 3425 (OH)、1660 および 1600 (C=C)、775。**30** ; MS m/z : 208 (M^+) ($C_{13}H_{20}O_2$)。IR ν (film) : 3570 (OH)、1665 および 1600 (C=C)、780。これらのデータから **26 b** および **30** は 10 位に置換基を持たない化合物の文献値と類似しており、PMR において、10 位のメチレンプロトンが 3.96 ppm (1 H、m、 $W1/2 = 18$ Hz) および 3.75 ppm (1 H、m、 $W1/2 = 18$ Hz) にそれぞれ観察された。このことから、それぞれの構造は **26 b** および **30** であると推定した。

第 4 章に関する実験

4.2 に関する実験

すべての既知化合物**33 a**、**33 b**、**36**、**37 a**、**37 b**、**1**および**38**はIR、PMRおよびMSスペクトルを既知物質のスペクトルと比較して同定した。

4'-オキソ- α -イオノールあるいは**1'-ヒドロキシ-4'-オキソ- α -イオノール**の過酸化水素によるエポキシ化 **4'-オキソ- α -イオノール** (2.1 g) をメタノール (15 ml) に溶かし、30% H_2O_2 (5 ml) および 6 N- NaOH (1.5 ml) を入れ、冷蔵庫中で 6 日間放置した。その反応混合物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し、無水 Na_2SO_4 で乾燥した。得られた生成物をシリカゲルカラム (50 g) で分離した。ベンゼン：酢酸エチル (1 : 1) で流出し **2', 3'-エポキシ-4'-オキソ-2', 3'-ジヒドロ- α -イオノール** 1.75 g (77%収率) 得た。油状物質。MS m/z : 224 (M^+) ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$)。IR ν (film) : 3400 br. (OH)、1705 ($\text{C}=\text{O}$)。PMR δ (CDCl_3) : 0.84、1.00 および 1.33 (各 3 H、s、 CH_3)、1.30 (3 H、d、 $J=6$ Hz、 CH_3)、1.87 および 2.64 (2 H、d、d、 $\text{C}-5'\text{CH}_2$ 、 $J=14$ Hz)、2.43 (1 H、br. s、OH)、2.56 (1 H、d、 $\text{C}-1'\text{H}$ 、 $J=10$ Hz)、3.02 (1 H、s、 $\text{C}-3'\text{H}$)、4.29 (1 H、m、 $\text{H}-\text{C}-\text{O}$)、5.26 ~ 5.77 (2 H、m、トランスオレフィンプロトン)。

1'-ヒドロキシ-4'-オキソ- α -イオノール (733 mg) をメタノール (10 ml) に溶かし、30% H_2O_2 (3 ml) と 6 N- NaOH (1 ml) を入れ、同じ条件で放置した。その反応混合物を同様に処理して油状物を得た。この油状物をシリカゲルカラム (30 g) で分離した。ベンゼン：酢酸エチル (1 : 1) の流出区分より **2', 3'-エポキシ-1'-ヒドロキシ-4'-オキソ-2', 3'-ジヒドロ- α -イオノール** を 370 mg (収率 47%) 得た。油状物質。MS m/z : 240 (M^+) ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$)。IR ν (film) : 3300 br. (OH)、1705 ($\text{C}=\text{O}$)。PMR δ (CDCl_3) : 0.91、0.99 および 1.38 (各 3 H、s、 CH_3)、1.31 (3 H、d、 CH_3 、 $J=6$ Hz)、1.82 および 2.81 (2 H、d、d、 $\text{C}-5'\text{CH}_2$ 、 $J=14$ Hz)、2.08 (2 H、s、OH)、3.26 (1 H、s、 $\text{C}-3'\text{H}$)、4.43 (1 H、m、 $\text{H}-\text{C}-\text{O}$)、5.05 (1 H、d、 $\text{C}-4\text{H}$ 、 $J=16$ Hz)、6.10 (1 H、

d、d、C-3H、 $J=6$ 、16 Hz)。

2,3'-エポキシ-4'-オキソ-2,3'-ジヒドロ- α -イオノールあるいは2,3'-エポキシ-1'-ヒドロキシ-4'-オキソ-2,3'-ジヒドロ- α -イオノールの酸化白金を用いた接触還元 2,3'-エポキシ-4'-オキソ-2,3'-ジヒドロ- α -イオノール(1.75 g)を酢酸エチル(50 ml)に溶かし、酸化白金(5 mg)を入れ、室温で水素を導入しつつ攪拌した。触媒を除いて溶液を除去した。その反応物を、シリカゲルカラム(30 g)で分離した。ベンゼン：酢酸エチル(1：1)の流出区分よりジヒドロ体を1.26 g(収率71%)得た。油状物質。MS m/z ：226 (M^+) ($C_{13}H_{22}O_3$)。IR ν (film)：3350 br. (OH)、1710 (C=O)。PMR δ ($CDCl_3$)：0.83、1.09および1.47 (各3H、s、 CH_3)、1.24 (3H、d、 CH_3 、 $J=6$ Hz)、1.87および2.59 (2H、d、d、C-5' CH_2 、 $J=14$ Hz)、2.15 (1H、br. s、OH)、2.99 (1H、s、C-3'H)、3.78 (1H、m、H-C-O)。

2,3'-エポキシ-1'-ヒドロキシ-4'-オキソ-2,3'-ジヒドロ- α -イオノール(197 mg)を酢酸エチル(30 ml)に溶かし、同条件で処理した。その反応混合物を、シリカゲルTLC(ベンゼン：酢酸エチル=1：1)で分離した。得られたジヒドロ体は99 mg(収率50%)であった。油状物質。MS m/z ：242 (M^+) ($C_{13}H_{22}O_4$)。IR ν (film)：3400 br. (OH)、1710 (C=O)。PMR δ ($CDCl_3$)：0.91、1.12および1.51 (各3H、s、 CH_3)、1.24 (3H、d、 CH_3 、 $J=6$ Hz)、3.00 (2H、m、OH)、3.16 (1H、s、C-3'H)、3.76 (1H、m、H-C-O)。

2,3'-エポキシ-4'-オキソ-2,3,3,4-テトラヒドロ- α -イオノールあるいは2,3'-エポキシ-1'-ヒドロキシ-4'-オキソ-2,3,3,4-テトラヒドロ- α -イオノールのヒドラジンによる還元(31あるいは32の生成) 2,3'-エポキシ-4'-オキソ-2,3,3,4-テトラヒドロ- α -イオノール(1.26 g)をメタノール(30 ml)に溶かし、メタノール(5 ml)に80%ヒドラジン-ヒドラート(1 ml)を溶かしたものを加え、0℃で1時間半攪拌した。その反応混合物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し、無水 Na_2SO_4 で乾燥した。濃縮物を、シリカゲルカラム(30 g)で分離した。ベンゼン：酢酸エチル(1：1)の流出区分よりデヒドロジオール31を0.64 g(収率54%)得た。油状物質。MS m/z ：

194 (M^+-18) ($C_{13}H_{24}O_2$)。IR ν (film) : 3300br. (OH)、1655 (C=C) および 730。PMR δ ($CDCl_3$) : 0.85、0.99 および 1.26 (各3H, s, CH_3)、1.20 (3H, d, CH_3 , $J=6$ Hz)、2.14 (2H, br. s, OH)、3.82 (1H, m, H-C-O)、5.44 ~ 5.66 (2H, m, C-3, 4H)。

2', 3'-エポキシ-1'-ヒドロキシ-4'-オキソ-2', 3', 3, 4-テトラヒドロ- α -イオノール (214mg) をメタノール (20 ml) に溶かし、メタノール (2 ml) に 80% ヒドラジン-ヒドラート (0.3 ml) 溶かしたものを加え、**31** を得たと同じ条件で反応させた。反応混合物を、同様に処理して油状物を得た。この油状物をシリカゲルTLC (ベンゼン : 酢酸エチル = 1 : 1) で分離しデヒドロトリオール **32** を 88 mg (収率 44%) 得た。油状物質。MS m/z : 210 (M^+-18) ($C_{13}H_{24}O_3$)。IR ν (film) : 3300br. (OH)、1660 (C=C)、720。PMR δ ($CDCl_3$) : 1.01、1.05 および 1.33 (各3H, s, CH_3)、1.22 (3H, d, CH_3 , $J=6$ Hz)、2.30、2.90 および 3.28 (各1H, m, OH)、3.72 (1H, m, H-C-O)、5.22 ~ 5.72 (2H, m, C-3, 4H)。

31 あるいは **32** の 80% 酢酸による環化 [ジヒドロエデュラン I (**33a**) およびジヒドロエデュラン II (**33b**)、あるいは **34a** および **34b** の生成] **31** (644mg) を 80% 酢酸 (30 ml) に溶かし、16時間室温で攪拌した。溶媒を除去し、得られた油状物をエーテルに溶かし、水洗後、無水 Na_2SO_4 で脱水した。反応物をシリカゲルTLC (n-ヘキサン : ベンゼン = 2 : 1、3回反復展開) で分離した。生成物は、**33a** (118mg、20% 収率、 $R_f=0.62$) および **33b** (120mg、20% 収率、 $R_f=0.66$) であった。**33a**。油状物質。MS m/z : 194 (M^+) ($C_{13}H_{22}O$)。IR ν (film) : 1665 (C=C)、1100、1070、1045 および 715。PMR δ ($CDCl_3$) : 0.99 および 1.09 (各3H, s, gem. CH_3)、1.10 (3H, d, C-2 CH_3 , $J=6$ Hz)、1.32 (3H, s, C-8 a CH_3)、3.76 (1H, m, C-2H, $J=6$ Hz)、5.65 (2H, m, C-7, 8H)。**33b**。油状物質。MS m/z : 194 (M^+) ($C_{13}H_{22}O$)。IR ν (film) : 1650 (C=C)、1090、1070、1060、725。PMR δ ($CDCl_3$) : 0.97 および 1.09 (各3H, s, gem. CH_3)、1.13 (3H, d, C-2 CH_3 , $J=6$ Hz)、1.41 (3H, s, C-8 a CH_3)、3.36 (1H, m, C-2H, $J=6$ Hz)、5.34 ~ 5.82

(2H, m, C-7, 8H)。33aおよび33bのスペクトルデータはジヒドロエデュラン I および II のそれぞれのデータと完全に一致した。
(34a)

32 (317mg) を80%酢酸(30ml)に溶かし、同条件で反応させた。反応混合物を同様に処理し油状物を得た。この油状物を酸化アルミニウムTLC(ベンゼン：酢酸エチル=9:1)で分離した。生成物は、34a(70mg、収率24%、 $R_f=0.61$) および34b(116mg、収率40%、 $R_f=0.51$)であった。34a。油状物質。MS m/z : 210 (M^+) ($C_{13}H_{22}O_2$)。IR ν (film): 3450br. (OH)、1660 (C=C) 715。PMR δ ($CDCl_3$): 1.08、1.25および1.39 (各3H, s, CH_3)、1.15 (3H, d, CH_3 , $J=6$ Hz)、1.64 (1H, m, OH)、3.91 (1H, m, H-C-O)、5.43~5.82 (2H, m, C-7, 8H)。34b。油状物質。MS m/z : 210 (M^+) ($C_{13}H_{22}O_2$)。IR ν (film): 3450br. (OH)、1655 (C=C)、725。PMR δ ($CDCl_3$): 1.04、1.09および1.38 (各3H, s, CH_3)、1.15 (3H, d, CH_3 , $J=6$ Hz)、1.91 (1H, s, OH)、3.50 (1H, m)、5.42~5.73 (2H, m, C-7, 8H)。

34aあるいは34bのチオニルクロリドによる脱水〔エデュラン I (37a)あるいはエデュラン II (37b)の生成〕 34a(9mg)をピリジン(10ml)に溶かし、チオニルクロリド(数滴)を加え0℃で20分間攪拌した。反応混合物をエーテルで抽出した。エーテル溶液を3N-HClで洗浄後、10%NaHCO₃水溶液で洗浄、無水Na₂SO₄で脱水した。その反応物をシリカゲルTLC(n-ヘキサン：ベンゼン=2:1)で分離した。生成物は、37aで3mg(収率36%、 $R_f=0.32$)得られた。MS m/z : 192 ($C_{13}H_{20}O$)。IR ν (film): 1385、1365、1105、1070、1060、1020 および720。37aのIRスペクトルはエデュラン I^(4b)のデータに完全に一致した。

34b(18mg)をピリジン(5ml)に溶かし、チオニルクロリド(数滴)を加え、0℃で20分間攪拌した。その反応混合物をエーテルで抽出した。エーテル溶液を、3N-HClで洗浄し、同様に処理して油状物を得た。この油状物を、シリカゲルTLC(n-ヘキサン：ベンゼン=2:1)で分離した。生成物は37bで6mg(収率36%、 $R_f=0.51$)得られた。MS m/z : 192 ($C_{13}H_{20}O$)。IR ν (film):

1380、1365、1070 および 725。PMR δ (CDCl_3) : 1.16 (6H, s, gem. CH_3)、1.21 (3H, s, C-2 CH_3 , $J=4\text{ Hz}$)、1.42 (3H, s, C-8a CH_3)、3.40 (1H, m, C-2H)、5.62 (2H, br. s, C-7, 8H)。37b のスペクトルデータはエデュランIIのデータ^(4b)と完全に一致した。

32のトシルクロリドによる環化〔35a、35bおよびピチスピラン(36)の生成〕
32 (100mg)をピリジン(30ml)に溶かし、トシルクロリド(400mg)を入れ、2時間還流した。その反応混合物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル溶液を3N-HClで洗浄後、10% NaHCO_3 水溶液で洗浄、水洗後、無水 Na_2SO_4 で脱水した。その反応物を、シリカゲルTLC(ベンゼン：酢酸エチル=9：1)で分離した。生成物は、35a (22mg、収率24%、 $R_f=0.39$)、35b (20mg、収率22%、 $R_f=0.50$)および36 (8mg、収率10%、 $R_f=0.86$)をそれぞれ得た。35a。油状物質。MS m/z : 192 (M^+-18) ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$)。IR ν (film) : 3500br. (OH)、1660 ($\text{C}=\text{C}$)、725。PMR δ (CDCl_3) : 0.95、0.99 および 1.28 (各3H, s, CH_3)、1.28 (3H, d, CH_3 , $J=6\text{ Hz}$)、2.68 (1H, br. s, OH)、4.09 (1H, m, H-C-O)、5.36~5.66 (2H, m, C-7, 8H)。35b。油状物質。MS m/z : 192 (M^+-18) ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$)。IR ν (film) : 3500br. (OH)、1660 ($\text{C}=\text{C}$)、725。PMR δ (CDCl_3) : 0.97、1.01 および 1.29 (各3H, s, CH_3)、1.25 (3H, d, CH_3 , $J=6\text{ Hz}$)、2.98 (1H, br. s, OH)、4.19 (1H, m)、5.32~5.64 (2H, m, C-7, 8H)。36。油状物質。MS m/z : 192 (M^+) ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$)。IR ν (film) : 3085、1640、1600、890。PMR δ (CDCl_3) : 0.90、0.92、0.96、0.99 (各3H, s, gem. CH_3)、1.24 および 1.33 (各3H, d, C-2 CH_3)、4.02 および 4.25 (各1H, m, C-2H)、4.84 および 5.04 (2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$)、4.84 および 5.22 (2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$)、5.40~5.68 (各1H, C-8H)、6.00~6.08 (各1H, C-7H)。36のスペクトルデータは、ピチスピラン(C-2のジアステレオマー)⁽⁴²⁾のそれに一致した。

35aあるいは35bのジョーンズ酸化〔スーテアスピロン1あるいはトランスーテアスピロン38の生成〕 35a (20mg)をアセトン(3ml)に溶かし、ジョーンズ試薬(数滴)を入れ、0℃で30分間攪拌した。その反応液を酢酸エチルで

抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し、10% NaHCO₃ 水溶液で洗い、無水Na₂SO₄で脱水した。その反応物をシリカゲルTLC(ベンゼン：酢酸エチル=9：1)で分離した。生成物は、**1**で9mg(収率45%、 $R_f=0.27$)得られた。**1**のスペクトルデータは、シスーテアスピロンのデータ⁽¹⁵⁾に完全に一致した。

35b (22mg) をアセトン(3ml)に溶かし、ジョーンズ試薬(数滴)を入れ、同条件で反応させた。反応混合物を同様に処理し油状物を得た。油状物を、シリカゲルTLC(ベンゼン：酢酸エチル=9：1)で分離した。その生成物は**38**で12mg(収率55%、 $R_f=0.27$)得られた。**38**のスペクトルデータはトランスーテアスピロンのデータ⁽¹⁵⁾と完全に一致した。

35aあるいは**35b**の酸化白金を用いた接触還元(**39a**あるいは**39b**の生成)

35a (11mg) を酢酸エチル(10ml)に溶かし、酸化白金触媒(3mg)を入れ、室温で水素添加を行った。反応後、酸化白金をろ過して除き、溶媒をとばした。その反応混合物を分取シリカゲルTLC(ベンゼン：酢酸エチル=9：1)で分離した。その生成物は**39a**で10mg(収率43%、 $R_f=0.46$)得られた。油状物質。MS m/z : 212 (M^+) ($C_{13}H_{24}O_2$)。IR ν (film) : 3550 (OH)。PMR δ ($CDCl_3$) : 0.94、0.99および1.19 (各3H、s、CH₃)、1.26 (3H、d、CH₃、 $J=6$ Hz)、2.07 (1H、br. s、OH)、4.13 (1H、m)。

35b (23mg) を酢酸エチル(10ml)に溶かし、酸化白金触媒(3mg)を入れ、同条件で反応させた。反応混合物を同様に処理して油状物を得た。その油状物を分取シリカゲルTLC(ベンゼン：酢酸エチル=9：1)で分離した。生成物は**39b**で7mg(収率63%、 $R_f=0.46$)。油状物質。MS m/z : 212 (M^+) ($C_{13}H_{24}O_2$)。IR ν (film) : 3540 (OH)。PMR δ ($CDCl_3$) : 0.92、0.99および1.26 (各3H、s、CH₃)、1.26 (3H、d、CH₃、 $J=6$ Hz)、2.36 (1H、br. s、OH)、4.13 (1H、m)。

1',2'-スレオー **1',2'-ジヒドロキシ** **1',2',3,4-テトラヒドロ- β -イオノール**⁽¹⁵⁾のトシルクロリドによる環化(**40a**あるいは**40b**の生成) **1',2'-スレオー** **1',2'-ジヒドロキシ** **1',2',3,4-テトラヒドロ- β -イオノール** (300mg) をピリジン(30ml)に溶かし、トシルクロリド(600mg)を入れ、**39a**を得た時と同じ

条件で反応させた。その反応混合物を同様に処理して油状物を得た。この油状物をシリカゲルカラム (30 g) で分離した。ベンゼン：酢酸エチル = 60 : 1 の流出区分より **40a** (94 mg, 収率 34%, $R_f = 0.45$) および **40b** (111 mg, 収率 40%, $R_f = 0.40$) を得た。**40a**。油状物質。MS m/z : 212 (M^+) ($C_{13}H_{24}O_2$)。IR ν (film) : 3460 br. (OH)。PMR δ ($CDCl_3$) : 0.86、1.15 および 1.19 (各 3H, s, CH_3)、1.21 (3H, d, CH_3 , $J = 6$ Hz)、4.03 (1H, m)。**40b**。油状物質。MS m/z : 212 (M^+) ($C_{13}H_{24}O_2$)。IR ν (film) : 3450 br. (OH)。PMR δ ($CDCl_3$) : 0.90、1.08 および 1.16 (各 3H, s, CH_3)、1.23 (3H, d, $J = 6$ Hz)、4.03 (1H, m)。

40aあるいは**40b**のシスーテアスピロン**1**あるいはトランスーテアスピロ**38**への変換 **40a** (77 mg) をピリジン (5 ml) に溶かし、チオニルクロリド (数滴) を入れ、0℃で20分間攪拌した。その反応混合物をエーテルで抽出した。エーテル溶液を3N-HCl、10%NaHCO₃水溶液で洗浄後、無水Na₂SO₄で脱水した。反応物を濃縮し、四塩化炭素 (5 ml) に溶かした。さらに、その溶液にクロム酸 *t*-ブチル (過剰量)、酢酸 (1 ml) および無水酢酸 (数滴) を加え、2日間室温で放置した。その反応混合物を水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。その反応物をシリカゲルTLC (ベンゼン：酢酸エチル = 9 : 1) で分離した。生成物は、**1**で10 mg (シスーテアスピロン、12%収率、 $R_f = 0.27$) 得られた。

40b (100 mg) を、**1**を得た時と同じ条件で反応させた。その反応混合物を同様に処理して油状物を得た。この油状物をシリカゲルTLC (ベンゼン：酢酸エチル = 9 : 1) で分離した。生成物は、**38**で18 mg (トランスーテアスピロン、収率 16%, $R_f = 0.27$) 得られた。

第 5 章に関する実験

5.2 に関する実験

(±)- α -イオノンの酸化(45の生成) (±)- α -イオン(5.0 g)をベンゼン(15 ml)に溶かし、酢酸銀(10 g)およびヨウ素(7.5 g)を入れ、5時間還流した。反応後、ろ過、濃縮した。その残留物をシリカゲルカラム(100 g)で分離した。n-ヘキサン：エーテル(5：1)の流出区分より化合物45を3.6 g(収率55%、 $R_f=0.41$ (n-ヘキサン：エーテル=1：1))得た。油状物質。MS m/z ：235 (M^+-15) ($C_{15}H_{22}O_3$)。IR ν (film)：1735 および 1670 (C=O)、1620 (C=C)。PMR δ ($CDCl_3$)：0.90 および 0.96 (各3H、s、gem. CH_3)、2.04 (3H、s、 $OCOCH_3$)、2.26 (3H、s、 $COCH_3$)、2.53 (1H、d、C-1'H、 $J=10$ Hz)、4.36 (2H、s、C-2'CH₂)、5.88 (1H、br. t、C-3'H)、6.04 (1H、d、 $J=16$ Hz) および 6.63 (1H、dd、 $J=10$ 、16 Hz)。

45の水素化ホウ素ナトリウムによる還元およびアセチル化(46 a および 46 b の生成) 45(2.1 g)エタノール(30 ml)に溶かし、 $NaBH_4$ (150 mg)を入れ、3時間攪拌後酸処理した。その反応混合物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル溶液を水で洗い、無水 Na_2SO_4 で脱水後濃縮した。その残留物をシリカゲルカラム(100 g)で分離した。ベンゼン：酢酸エチル(9：1)の流出区分より46 a を1.4 g(収率66%、 $R_f=0.32$)得た。油状物質。MS m/z ：252 (M^+) ($C_{15}H_{24}O_3$)。IR ν (film)：3350 br. (OH)、1730 (C=O)。PMR δ ($CDCl_3$)：0.83、0.86 および 0.90 (3/2 H、3/2 H および 3 H、各 s、gem. CH_3)、1.27 (3 H、d、C-2'CH₃)、1.74 (1 H、br. s、OH)、2.04 (3 H、s、 $OCOCH_3$)、2.32 (1 H、br. d、C-1'H)、4.02～4.50 (3 H、m、C-2H および C-2'CH₂)、5.30～5.64 (2 H、m、オレフィンプロトン)、5.72 (1 H、br. t、C-3'H)。

次に、化合物46 a(1.4 g)を無水ピリジン(50 ml)に溶かし、無水酢酸(10 ml)を入れて、室温で1昼夜放置した。過剰の無水酢酸をメタノール(数滴)でこわし、水を入れエーテルで抽出した。そのエーテル溶液を希塩酸および水で洗い、脱水後濃縮した。その残留物をシリカゲルカラム(100 g)で分離した。n-ヘキ

サン：エーテル（5：1）の流出区分より化合物 **46b** を 1.5 g（収率 92%、 $R_f = 0.22$ ）得た。油状物質。MS m/z ：294 (M^+) ($C_{17}H_{26}O_4$)。IR ν (film)：1740 (C=O)。PMR δ ($CDCl_3$)：0.84 および 0.91 (各 3H、s、gem、 CH_3)、1.31 (3H、d、C-1H、 $J = 6$ Hz)、2.04 および 2.07 (各 3H、s、 $OCOCH_3$)、2.32 (1H、br. d、C-1'H)、4.40 (2H、s、C-2'H₂)、5.36 (1H、m、C-2H)、5.36～5.60 (2H、m、トランスオレフィンプロトン)、5.79 (1H、t、C-3'H)。

46b の三酸化クロムによる酸化 (**47** の生成) **46b** (1.5 g) を酢酸 (40 ml) に溶かし、三酸化クロム (1.3 g) を入れ、室温で 2 時間攪拌した。反応後、水を入れエーテルで抽出した。エーテル溶液を脱水後濃縮し、シリカゲルカラム (100 g) で分離した。n-ヘキサン：エーテル (1：1) の流出区分より化合物 **47** を 1.1 g（収率 70%、 $R_f = 0.23$ ）得た。油状物質。MS m/z ：308 (M^+) ($C_{17}H_{24}O_5$)。IR ν (film)：1730 および 1665 (C=O)。PMR δ ($CDCl_3$)：0.99 および 1.04 (各 3H、s、gem. CH_3)、1.32 (3H、d、C-1H)、2.04 および 2.12 (各 3H、s、 $COCH_3$)、2.00～2.52 (2H、m、C-5'H)、2.64 (1H、m、C-1'H)、4.59 (2H、br. s、C-2'CH₂)、5.30 (1H、m、C-2H)、5.56～5.70 (2H、m、トランスオレフィンプロトン)、6.04 (1H、br. s、C-3'H)。

47 の酸化白金による還元 (**48b** の生成) **47** (1.0 g) をエタノール (50 ml) に溶かし酸化白金触媒 (5 mg) を入れ、室温で接触還元を行った。触媒をろ過して除いた後、ろ液を濃縮した。反応混合物をシリカゲルカラム (50 g) で分離した。n-ヘキサン：酢酸エチル (2：1) の流出区分より化合物 **48b** を 0.46 g（収率 45%、 $R_f = 0.48$ ）得た。油状物質。MS m/z ：312 (M^+) ($C_{17}H_{28}O_5$)、IR ν (film)：1730 および 1715 (C=O)。PMR δ ($CDCl_3$)：1.03、1.05 および 1.07 (3H、3/2H および 3/2H、各 s、gem. CH_3)、1.27 (3H、d、C-1H、 $J = 6$ Hz)、2.09 および 2.11 (各 3H、s、 $OCOCH_3$)、2.03～2.47 (2H、m、C-5'H)、3.95～4.15 (2H、m、C-2'CH₂)、4.91 (1H、m、C-2H)。

48b のエチレングリコールによるケタール化 (**49** の生成) **48b** (800 mg) をベンゼン (50 ml) に溶かし、エチレングリコール (1.6 g) と p-トルエンスルホン

酸 (10 mg) を入れ、2 時間還流しつつ生成した水を分離して除いた。反応混合物を濃縮し、残留物をシリカゲルカラム (30 g) で分離した。n-ヘキサン：酢酸エチル (1 : 1) の流出区分より **49** を 776 mg (収率 85%, $R_f = 0.71$) 得た。油状物質。MS m/z : 341 ($M^+ - 15$) ($C_{19}H_{32}O_6$)。IR ν (film) : 1725 (C=O)。PMR δ (CCl_4) : 0.96 および 1.09 (各 3H, s, gem. CH_3)、1.22 (3H, d, C-1H, $J = 6$ Hz)、2.00 および 2.04 (各 3H, s, $OCOCH_3$)、3.87 (4H, br. s, OCH_2CH_2O)、3.76 ~ 4.04 (2H, m, C-2' CH_2)、4.76 (1H, m, C-2H)。

49 のアルミナによる加水分解 (**50** の生成) **49** (500 mg) をベンゼン (50 ml) に溶かし、アルミナカラム (20 g) に吸着させた。このアルミナカラムをベンゼン (50 ml) で洗い、ベンゼンで満たされた状態で一昼夜放置した。20 時間後、酢酸エチルで吸着物を流出し、濃縮後シリカゲルカラム (30 g) で分離した。n-ヘキサン：酢酸エチル (1 : 1) の流出区分より化合物 **50** を 265 mg (収率 60%, $R_f = 0.32$) 得た。油状物質。MS m/z : 299 ($M^+ - 15$) ($C_{17}H_{30}O_5$)。IR ν (film) : 3370 br. (OH)、1725 (C=O)。PMR δ (CCl_4) : 0.94 および 1.09 (各 3H, s, gem. $-CH_3$)、1.22 (3H, d, C-1H, $J = 6$ Hz)、2.01 (2H, s, $OCOCH_3$)、2.63 (1H, br. s, OH)、3.29 ~ 3.54 (2H, dd, C-2' CH_2)、3.80 ~ 3.95 (4H, m, OCH_2CH_2O)、4.79 (1H, m, C-2H)。

50 のピリジンクロクロメートによる酸化 (**51** の生成) **50** (250 mg) をジクロロメタン (30 ml) に溶かしピリジンクロクロメート (350 mg) を入れ、氷水浴中で 2 時間攪拌した。反応混合物を濃縮後シリカゲルカラム (30 g) で分離した。n-ヘキサン：酢酸エチル (1 : 1) の流出区分より化合物 **51** を 200 mg (収率 81%, $R_f = 0.89$) 得た。油状物質。MS m/z : 312 (M^+) ($C_{17}H_{28}O_5$)。IR ν (film) : 1725 (C=O)。PMR δ (CCl_4) : 0.96 および 1.11 (各 3H, s, gem. CH_3)、1.17 (3H, d, C-1H, $J = 6$ Hz)、1.96 (3H, s, $OCOCH_3$)、2.74 (1H, m, C-2'H)、3.84 (4H, br. s, OCH_2CH_2O)、4.72 (1H, m, C-2H)、9.61 (1H, d, CHO, $J = 7$ Hz)。

51 のナトリウムメトキシドによる異性化 (**52** の生成) **51** (150 mg) をメタノール (20 ml) に溶かし、ナトリウムメトキシド (100 mg) を入れ、室温で 2 時間攪

拌した。反応混合物を濃縮後、残留物を分取シリカゲルTLC (n-ヘキサン：酢酸エチル=1：1) で分離した。生成物は、化合物 **52** で 98 mg (収率65%、 $R_f = 0.72$) 得られた。油状物質。MS m/z : 312 (M^+) ($C_{17}H_{28}O_5$)。IR ν (film) : 1725 (C=O)。PMR δ (CCl_4) : 0.99 (6H, s, gem. CH_3)、1.23 (3H, d, C-1H, $J=6$ Hz)、2.07 (3H, s, $OCOCH_3$)、4.04 (4H, br. s, OCH_2CH_2O)、4.94 (1H, m, C-2H)、9.92 (1H, br. s, CHO)。

52の水素化ホウ素ナトリウムによる還元(53の生成) **52** (50 mg) をメタノール (20 ml) に溶かし $NaBH_4$ (10 mg) を入れ、室温で1時間攪拌した。反応後、2N H_2SO_4 を入れ酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル溶液を脱水後濃縮し、分取シリカゲルTLC (n-ヘキサン：酢酸エチル=1：1) で分離した。生成物は、化合物 **53** で 20 mg (収率55%、 $R_f = 0.03$) 得られた。油状物質。MS m/z : 213 ($M^+ - 15$) ($C_{13}H_{24}O_3$)。IR ν (KBr) : 3350 br. (OH)、1700 (C=O)。PMR δ ($CDCl_3$) : 0.80 および 1.08 (各3H, s, gem. CH_3)、1.23 (3H, d, C-1H, $J=6$ Hz)、2.00 ~ 2.60 (4H, m, C-3' および C-5'H)、3.40 ~ 4.00 (3H, m, C-2'CH₂ および C-2H)。

48bの水酸化カリウムによる加水分解(化合物48aの生成) **48b** (100 mg) をメタノール (20 ml) に溶かし 20% KOH 水溶液を 1 ml 入れ、室温で30分間攪拌した。その反応混合物に水を入れ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル溶液を、無水 Na_2SO_4 で脱水後濃縮した。その残留物を、分取シリカゲルTLC (n-ヘキサン：酢酸エチル=1：1) で分離した。生成物は **48a** で 50 mg (収率68%、 $R_f = 0.01$) 得られた。油状物質。MS m/z : 213 ($M^+ - 15$) ($C_{13}H_{24}O_3$)。IR ν (film) : 3400 br. (OH)、1700 (C=O)。PMR δ ($CDCl_3$) : 1.01 および 1.05 (各3H, s, gem. CH_3)、1.24 (3H, d, C-1H, $J=6$ Hz)、2.00 ~ 2.60 (4H, m, C-3' および C-5'H)、3.36 ~ 4.04 (3H, m, C-2'CH₂ および C-2H)。

45の水酸化カリウムによる環化(54の生成) **45** (700 mg) をメタノール (50 ml) に溶かし、20% KOH 水溶液を 1 ml 入れ、エーテルで抽出した。エーテル溶液を無水 Na_2SO_4 で脱水後濃縮した。その残留物をシリカゲルカラム (50 g) で分離した。n-ヘキサン：エーテル (1：1) の流出区分より、化合物 **54** を 495 mg

(収率85%、 $R_f=0.48$)得た。油状物質。MS m/z : 208 (M^+) ($C_{13}H_{20}O_2$)。IR ν (film): 1710 (C=O)。PMR δ ($CDCl_3$): 0.83および1.04 (各3H、s、gem. CH_3)、2.23 (3H、s、 $COCH_3$)、2.72 (2H、d、C-3H、 $J=6$ Hz)、4.00 (1H、m、C-4H)、4.12および4.35 (各1H、br. d、C-2' CH_2 、 $J=11$ Hz)、5.44 (1H、br. s、C-3'H)。

54の t -BuOK/DMSOによる異性化(**44**の生成) **54** (50mg)を無水DMSO (10ml)に溶かし、 t -BuOK (10mg)を入れ、100℃で2時間反応させた。反応混合物に水を入れ、エーテルで抽出した。エーテル層を無水 Na_2SO_4 で脱水後濃縮した。残留物を分取シリカゲルTLC (n-ヘキサン:エーテル=1:1)で分離した。生成物は、**44**で45mg (収率90%、 $R_f=0.41$)得られた。油状物質。MS m/z : 208 (M^+) ($C_{13}H_{20}O_2$)。IR ν (film): 1710 (C=O)、1070、1040、1020。PMR δ ($CDCl_3$): 1.04 (6H、s、gem. CH_3)、2.21 (3H、s、 $COCH_3$)、2.62 (1H、d、C-3H、 $J=5$ Hz)、2.64 (1H、d、C-3H、 $J=9$ Hz)、4.37 (2H、m、C-2' CH_2)、5.12 (1H、m、C-4H)。

GLC (カラム3% OV-101、1m、He 20ml/min)による分析で **48a**: $R_t=4.7$ 分、**53**: $R_t=4.5$ 分 (カラム温度200℃) また、**54**: $R_t=3.4$ 分、**44**: $R_t=3.6$ 分 (カラム温度170℃)を示した。さらに、TLC [シリカゲル、MeOH- H_2O (50:50)]において、**48a**: $R_f=0.59$ 、**53**: $R_f=0.58$ を示し、いずれも単一ピークおよび単一スポットを与えた。

引用文献

- (1) a) 奥田治：香料化学総覧、広川書店、I、P. 945 (1968)；II、P. 141 (1979)。
b) 磯江幸彦：化学と生物、**8**、575 (1970)。
c) 中谷陽一：有機合成化学、**29**、685 (1971)。
d) 秋山孝：油化学、**23**、643 (1974)。
e) 衛藤英男、伊奈和夫：香料、**114**、65 (1976)。
- (2) S. Isoe, S. B. Hyeon, H. Ichikawa, S. Katsumura and T. Sakan : *Tetrahedron Letters*, 5561 (1968), 279 (1969), 1089 (1971)。
- (3) a) 金子肇：化学と生物、**11**、403 (1973)。
b) 伊奈和夫：化学と生物、**11**、228 (1973)。
c) G. Ohloff, *Fortchritte d. Chem. Org. Naturst.*, **35**, 431 (1978)。
- (4) a) K. Ina, Y. Sakato, and H. Fukami, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2777.
b) D. R. Adams, S. P. Bhatnagar and R. C. Cookson : *J. Chem. Soc.*, **1975**, 1736。
- (5) P. van Romburgh : *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **22**, 758 (1920)。
- (6) 武居三吉、酒戸弥二郎、大野稔：理研彙報、**13**、116、1561 (1934)；**14**、303、507、1262 (1935)；**15**、626 (1936)；**16**、7、773 (1937)；**17**、216、871 (1938)。
- (7) 山本亮、加藤明昌、伊藤謙、陳堯清：農化、**10**、661 (1934)；**11**、639 (1935)；**13**、736 (1937)；**16**、781、791、800 (1940)。
- (8) T. Yamanishi, A. Kobayashi, H. Sato, H. Nakamura, K. Osawa, A. Uchida, S. Mori, and R. Saijo, *Agric. Biol. Chem.*, **30**, 784 (1966)。
- (9) T. Yamanishi, *Eiyo to Shokuryo* (Japan), **21**, 227 (1968)。
- (10) T. Yamanishi, A. Kobayashi, H. Nakamura, A. Uchida, S. Mori, K. Osawa, and S. Sakura, *Agric. Biol. Chem.*, **32**, 379 (1968)。
- (11) J. Bricout, R. Viani, F. Müggler-Chavan, J. P. Marion, D. Reymond, and R. H. Egli, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1517 (1967)。
- (12) F. Müggler-Chavan, R. Viani, J. Bricout, D. Reymond, and R. H. Egli,

- Helv. Chim. Acta*, **49**, 1763 (1966).
- (13) F. Müggler-Chavan, R. Viani, J. Bricout, J. P. Marion, H. Mechtler, D. Reymond and R. H. Egli, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 549 (1969).
 - (14) H. A. Bondarovich, A. S. Gianmarino, J. A. Renner, F. W. Shephard, A. J. Shingler, and M. A. Gianturco, *J. Agr. Food Chem.*, **15**, 36 (1967).
 - (15) K. Ina, T. Takano, Y. Imai, and Y. Sakato, *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 1033 (1972).
 - (16) K. Ina and Y. Sakato, 分析化学, **17**, 1316 (1968); **19**, 1561 (1970).
 - (17) 伊奈和夫: 博士論文。
 - (18) H. B. Henbest, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1074.
 - (19) T. Fujimori, R. Kasuga, H. Matsushita, H. Kaneko, and M. Noguchi, *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 303 (1976).
 - (20) K. M. Akhtar, A. E. Frank, C. J. Harris, G. P. Moss, S. W. Russel, and B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1978**, 1511.
 - (21) T. Endo, H. Taguchi, H. Sasaki and I. Yoshioka, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 2807 (1979).
 - (22) M. Yasue, J. Sakakibara and K. Ina, *Yakugaku Zasshi*, **19**, 1252 (1971).
 - (23) R. A. Heckman and D. L. Roberts, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 2701.
 - (24) M. Takasugi, M. Anetai, N. Katsui and T. Masamune, *Chem. Letters*, **1973**, 245.
 - (25) a) M. M. Canet, J. C. Mani and J. P. Dalle, *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, 608.
 b) S. Isoe, S. Be Hyeon, H. Ichikawa, S. Katsumura and T. Sakan, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 279.
 - (26) G. Büchi and N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2318 (1957).
 - (27) H. Hart and P. B. Lavik, *J. Org. Chem.*, **39**, 1793 (1974).
 - (28) K. Ina and H. Etoh, *Agric. Biol. Chem.*, **35**, 962 (1971).
 - (29) K. Ina and H. Etoh, *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 1027 (1972).

- 30) H. Etoh, K. Ina and M. Iguchi, *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 2781 (1980).
- 31) M. M. Canet, A. Bartisol and J. C. Mani, *Compt. Rend.*, **261** (25) (group 8), 5542 (1965).
- 32) S. Kurata, Y. Inouye and H. Kakisawa, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 5153.
- 33) B. R. Wartburg and H. R. Wolf, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 916 (1974).
- 34) a) G. D. Prestwich, F. B. Whitfield and G. Stanley, *Tetrahedron*, **32**, 2945 (1976).
- b) E. Demole and D. Berthet, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1866 (1972).
- c) T. E. Bellas, R. G. Brownlee and R. M. Silverstein, *Tetrahedron*, **30**, 2267 (1974).
- 35) V. Ramamurthy and R. S. H. Liu, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 441.
- 36) B. R. Wartburg, H. R. Wolf and O. Jeger, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 1956 (1973).
- 37) a) P. Karrer and H. Stürzinger, *Helv. Chim. Acta*, **29**, 1829 (1946).
- b) K. Ina and H. Etoh, *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 1091 (1972).
- 38) P. Karrer and C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1400 (1951).
- 39) P. De Mayo, J. B. Stothers and R. W. Yip, *Can. J. Chem.*, **39**, 2135 (1961).
- 40) a) E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosink, and G. Zimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 619 (1966). *idem*, *J. Org. Chem.*, **37**, 2992 (1972).
- b) V. Ramamurthy and R. S. H. Liu, *J. Org. Chem.*, **41**, 1862 (1976).
- 41) J. Becker, J. Ehrenfreund, O. Jeger, G. Ohloff and H. R. Wolf, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 2679 (1974).
- 42) K. H. Schulte-Elte, F. Gautschi, W. Renold, A. Hauser, P. Fankhauser, J. Limacher and G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1125 (1978).
- 43) A. J. Aassen, B. Kimland, and C. R. Enzell, *Acta Chim. Scand.*, **27**, 2107 (1973).
- 44) R. A. Heckman and D. L. Roberts, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 2701.
- 45) E. Klein and G. Ohloff, *Tetrahedron*, **19**, 1091 (1963).
- 46) Y. Sugimoto, T. Sakita, Y. Moriyama, T. Murae, T. Tsuyuki and T. Takahashi,

- Tetrahedron Letters*, **1978**, 4285.
- (47) F. Näf, R. Decorzant, B. Willhalm, A. Vellus, and M. Winter, *Tetrahedron Letters*, **1977**, 1413.
- (48) K. L. Stuart and L. B. Coke, *Planta*, **122**, 307(1975); L. B. Coke, *Planta*, **127**, 21(1975).
- (49) W. F. Johns and D. M. Jerina, *J. Org. Chem.*, **28**, 2922(1963).
- (50) M. Nose, Y. Nakatani and T. Yamanishi, *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 261 (1971).
- (51) R. B. Woodward and F. V. Brutcher, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 209(1958).
- (52) J. N. Marx, *Tetrahedron*, **31**, 1251(1975).
- (53) H. Okawara, S. Kobayashi, and M. Ohno, *Heterocycles*, **13**, 191(1979).